621.5
In8In

ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID.

COMMISSION INTERNATIONALE DES GAZ LIQUÉFIÉS ET DES UNITÉS.

SECTION DE LA PHYSIQUE, DE LA CHIMIE ET DE LA THERMOMÉTRIE.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

PRESENTED AT

THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON-CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913

BY

Prof. H. KAMERLINGH ONNES,

PRESIDENT OF THE SECTION.

Return this book on or before the *Latest Date* stamped below. A charge is made on all overdue books.

U. of I. Library

MAR 16 '3

8057-S

ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID.

COMMISSION INTERNATIONALE DES GAZ LIQUÉFIÉS ET DES UNITÉS.

SECTION DE LA PHYSIQUE, DE LA CHIMIE ET DE LA THERMOMÉTRIE.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

PRESENTED AT

THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON-CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913

BY

Prof. H.eike KAMERLINGH ONNES,

PRESIDENT OF THE SECTION.

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/notesonworkofsec00inte

621.5
In 8 In

PRESENTED AT
THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON - CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

PRESENTED BY

Prof. H. KAMERLINGH ONNES,
President of the Section.

I.

L'ORGANISATION DES TRAVAUX DE LA SECTION POUR LA PHYSIQUE, LA CHIMIE ET LA THERMOMÉTRIE.

Rapport de M. H. KAMERLINGH ONNES, président de la Section.

Dans l'avant-propos qui précède le Rapport sur les Unités dans les Industries du froid, M. d'Arsonval et moi, chargés par l'Assemblée Constituante de l'Association Internationale du Froid de l'organisation de la première Commission Internationale, celle des Gaz Liquéfiés et des Unités, nous avons exposé les raisons qui nous avaient fait échelonner les questions dont la commission aurait à s'occuper, choisir comme la plus urgente celle des Unités pour les Industries Frigorifiques, prier M. Guillaume de bien vouloir s'associer à nous pour présider les travaux de la commission, et enfin, lorsque le travail fut assez avancé, proposer de diviser la commission en trois sous-commissions ou sections: celle de la Physique, de la Chimie et de la Thermométrie, celle de la Biologie et celle des Unités. Après que cette division eût obtenu la sanction du Congrès de Vienne, la première section a d'abord continué à prendre simplement part au travail de la section des Unités. Elle est restée intimement liée de cette manière à la troisième section, jusqu'à ce que le rapport de M. Guillaume eût couronné les efforts que notre éminent collègue a consacrés à celle-ci. Dans ce beau rapport, la première section a trouvé exposé le système d'unités qui répond tout à fait à ses besoins.

Cette étape gagnée, on pouvait penser à l'organisation de la première Section elle-même. Pour y parvenir, il a semblé tout à fait indiqué de continuer dans la direction, qui avait jusque là conduit au succès. Les questions qui dorénavant avaient à occuper la première section offrent sous certains aspects plus de difficultés pour être traitées par des commissions internationales que celle des Unités. Elles sont d'un ordre moins général, et vont demander pour leur solution, non seulement des discussions, mais aussi des déterminations expérimentales nouvelles. Il fallait donc éviter à plus forte raison la dissémination des forces et échelonner les questions qu'on attaquerait l'une après l'autre. De cette manière seulement, et en profitant de l'expérience acquise dans la discussion de la question des Unités, on pouvait espérer arriver à un progrès pour le domaine que cette section allait explorer.

Pour chacune des questions, qui s'offraient d'abord à son étude, un ou plusieurs savants éminemment compétents dans la matière m'ont fait l'honneur de me prêter leurs concours afin de constituer le noyau d'une commission préparatoire pour l'étude de cette question et assurer l'élaboration d'un rapport éventuel. Les commissions préparatoires elles-mêmes seraient composées aussitôt que les circonstances deviendraient assez favorables pour pouvoir attendre des résultats d'une étude internationale. Des notes ou des avant-projets de rapports, qui pourraient, s'il y avait lieu être publiés dans le Bulletin de l'Association Internationale du Froid, circuleraient alors entre les membres de la commission préparatoire et conduiraient à l'échange des vues entre les personnes les plus compétentes.

On peut prévoir qu'une telle commission préparatoire, lorsqu'elle sera arrivée à faire un rapport, proclamera la nécessité de certaines recherches expérimentales pour faire avancer la science du froid. Il s'ensuit que son travail doit paraître stérile, aussi longtemps qu'on n'a pas en vue la prochaine exécution de ces recherches. On ne peut pas demander à des savants, ordinairement surchargés de considérer encore un programme de travaux dont s'occuperont d'autres expérimentateurs, d'en étudier les méthodes et la précision, si l'on n'est pas sûr qu'on s'en occupe déjà et qu'il s'agit surtout d'une organisation du travail, si l'on ne dispose pas de quelques données par lesquelles le terrain est au moins déblayé, et enfin si l'on n'a pas trouvé les ressources permittant d'attaquer lamoyens question. La possibilité d'une subvention qui pourrait éventuellement faciliter le travail peut avoir donc une grande importance pour développer l'activité des noyaux de commission dont je viens de parler et pour transformer un de ces noyaux en une commission préparatoire.

On doit considérer comme un heureux symptôme pour la réalisation de notre programme que l'Association Internationale du Froid fut arrivée en 1912 dans un état financier qui permit de donner des subventions pour des recherches expérimentales avec la perspective qu'elles pourront être continuées régulièrement. Une subvention pour une seule année en général ne pourra avoir que peu d'influence pour assurer la poursuite de travaux tels que ceux dont la première section aura à s'occuper. Des travaux de ce genre ont avant tout besoin de continuité Car s'il est difficile d'obtenir des crédits pour l'achat des moyens matériels, il est plus difficile encore de disposer des forces intellectuelles, de trouver des savants capables de se vouer à ces travaux de précision et des aides ayant été à une bonne école de travail pour les assister. On ne peut pas improviser ces travaux; il faut disposer d'un laboratoire bien outillé, tout en marche et avec un personnel bien instruit pour faire des recherches de ce genre d'une manière un peu courante.

En me faisant l'honneur de réaliser les voeux des Congrès de Paris et de Vienne, qui demandaient que les travaux exécutés au laboratoire cryogénique de Leyde fussent subventionnés, l'Association Internationale du Froid a voulu contribuer à fortifier un tel centre de travail, car ce laboratoire a été spécialisé et équipé pendant plus de vingt cinq années pour les recherches de physique aux basses températures, il a pris depuis longtemps déjà un caractère international et les travaux qui s'y poursuivent sont intimement liés aux questions qui occuperont la première section.

Une des premières choses à mentionner dans ce rapport est donc sans doute qu'un Comité que préside M. VAN DER WAALS et dont font partie M.M. DEWAR, LINDE et OLSZEWSKI m'a fait l'honneur d'accepter le patronage de la subvention de l'Association Internationale du Froid. Il serait bien désirable que l'oeuvre, qui a la vive sympathie des ces illustres savants, trouvât dans la grande nation Américaine, connue par sa générosité pour encourager les travaux scientifiques, des amis, qui suivissent l'exemple donné par l'Association Internationale du Froid et qui vinrent appuyer les efforts poursuivis au laboratoire de Leyde pour pénétrer dans les régions inconnues encore du froid extrême.

Le premier rapport fait sur l'emploi de la subvention de l'Association Internationale du Froid en 1912 a été publié dans le Bulletin de l'Association. On trouvera un rapport sur des travaux exécutés au laboratoire depuis le congrès de Vienne à la suite du présent rapport dans la „Note VI on the Work of the Section for Physics etc." Tout en continuant à spécialiser le laboratoire dans l'esprit des voeux de Paris et de Vienne pour le domaine des températures extrêmement basses, j'ai pu, grâce à la subvention de l'Association, élargir en même temps son programme pour les températures moins basses, de sorte qu'il est sûr que plusieurs expériences aussi bien appartenant à sa spécialité qu'en relation avec le travail des commissions préparatoires y pourront être exécutées. Ceci est exposé plus en détail dans le Rapport au Comité de Patronage que je viens de nommer.

Dans l'échelonnement des problèmes dont les commissions préparatoires auront à s'occuper, il est évident que la question de la mesure des températures doit occuper la première place. La thermométrie étant la base de toutes les recherches de la première section, celle-ci aura d'abord à étudier tout ce qui pourra servir à établir l'échelle des basses températures.

Bientôt après que le Comité de Patronage pour le subventionnement du laboratoire cryogénique de Leyde se fut constitué, le noyau de la commission pour la thermométrie composé de MM. Chappuis, Guillaume et Kamerlingh Onnes, s'est élargi de manière à former une commission préparatoire pour la thermométrie des basses températures. Cette commission internationale est composée maintenant de MM. Berthelot (Paris), Buckingham (Washington), Chappuis (Bâle), Dewar (Londres), Guillaume (Sèvres), Knudsen (Copenhague), Olszewski (Cracovie), Kamerlingh Onnes (Leyde), Prytz (Copenhague), Scheel (Berlin), Stratton (Washington), Waidner (Washington), (Kamerlingh Onnes, Rapporteur).

Un avant-projet du premier rapport est soumis par le rapporteur à la discussion de cette commission préparatoire. On trouvera cet avant-projet comme „Note II on the Work of the Section for Physics etc." immédiatement après le présent Rapport. Le propramme qu'il contient est assez large pour occuper, lorsqu'il sera accepté, la commission préparatoire jusqu'au Congrès suivant.

Dans la formation de la seconde commission préparatoire, celle pour les gaz facilement liquéfiables en usage dans l'industrie frigorifique, la section a eu dès le commencement l'appui de M. Mathias.

Vu la grande importance qu'il y avait pour les ingénieurs à ce que les données encore inconnues sur les propriétés de l'ammoniaque et du chlorure de méthyle, qui manquent, fussent déterminées et que d'abord il suffisait de le faire avec une précision satisfaisante pour les besoins de la technique et entre les limites de — 40° C. et + 100° C., ce travail, a été mis sur le programme du laboratoire de Leyde. Il pouvait servir en effet pour ainsi dire de point de départ pour l'échange des vues et les travaux ultérieurs de la commission préparatoire de l'étude des gaz facilement liquéfiables, et de la sorte contribuer à préciser le rôle futur du laboratoire. J'ai trouvé en M. G. Holst un expérimentateur de grand talent, qui a bien voulu s'en charger. Les travaux sont assez avancés pour qu'une commission préparatoire ait pu être formée. Elle est composée de M.M. Buckingham (Washington), Dickinson (Washington), Dieterici (Kiel), Gray (Washington), Kuenen (Leyde), Mathias (Clermont-Ferrand), Mollier (Dresden), Kamerlingh Onnes (Leyde), Sydney Young (Dublin), Stratton (Washington), Verschaffelt (Bruxelles). La ,,Note III on the Work of the Section for Physics, etc.'' à la suite de ce rapport expose la manière dont les travaux ont été arrangés. Dans les notes IV et V on the Work of the Section for Physics etc. sont communiquées les notes qui sont présentées a la Commission préparatoire par M. G. Holst et qui donnent les résultats de ses calculs et de ses observations.

Tandis que dans ces deux directions, l'activité des commissions préparatoires de la première section a déjà donné des résultats, exposées dans des notes séparées, l'étude des autres questions s'est jusqu'ici bornée à ce que les noyaux de commissions s'en sont occupés. Les résultats, en tant que publiés, se trouvent incorporés dans d'autres travaux.

Ceci est en particulier le cas de l'étude du magnétisme, pour lequel M. Weiss a bien voulu prêter son concours à la Section. Dans ce domaine, l'activité de la Section aura à donner suite à un voeu du Congrès de Paris. Elle aura d'un côté à s'occuper de l'emploi du froid pour produire des champs intenses, d'un autre côté de l'étude des propriétés magnétiques aux températures extrêmement basses. On trouvera des travaux sur ce dernier point traités dans la ,,Note VI on the Work of the Section of Physics, etc.'' à la suite de ce rapport.

La question des champs de grande intensité peut être envisagée de nouveau de deux façons. Ou bien il s'agit de construire des aimants de laboratoire de la plus grande efficacité. Dans cette direction sont à constater de grands progrès faits par M. Weiss, dans lesquels le froid pourtant ne joue pas encore un rôle. Ou bien il s'agit de construire des bobines sans fer à champ intense, d'après l'idée de

M. PERRIN; des considérations sur cette question sont traitées dans la ,,Note VI on the Work of the Section of Physics etc."

Pour la question de l'étude des gaz rares, M. CLAUDE a bien voulu donner son appui à la Section. Des recherches sur le néon sont poursuivies à Paris et à Leyde.

Dans l'intervalle entre le présent Congrès et le suivant les commissions préparatoires internationales, qui n'existent pour le moment que sous la forme de noyaux, auront, nous pouvons l'espérer. l'occasion de se former et de commencer l'une après l'autre leurs travaux. J'ai en vue particulièrement la commission préparatoire pour la question des propriétés des métaux aux basses températures, question hautement intéressante aussi Le présent Congrès ajoutera sans doute de nouvelles questions à celles qui étaient soulevées déjà. M. KENT vient d'attirer l'attention sur celle de la chaleur de fusion de la glace

Nous pourrons être sûrs qu'au Congrès suivant, le nombre des commissions préparatoires, qui viendront avec des rapports et des notes, sera bien plus grand que cette fois où notre section hasarde ses premiers pas. Entre les deux Congrès, des notes, des avant-projets de rapport ou des rapports pourront être publiés dans le Bulletin de l'Association Internationale du Froid, qui servira de tribune pour les discussions, et qui réunira tous les documents sur la solution des problèmes qu'on attaquera à fur et à mesure. L'organisation présente de la première section, avec son extrême souplesse, semble pouvoir servir en tout cas beaucoup à faire coopérer, de la manière la plus fructueuse, toutes les forces qui voudraient contribuer au progrès de la science du froid dans le domaine de la physique, de la chimie et de la thermométrie.

PRESENTED AT
THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON - CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

PRESENTED BY

Prof. H. KAMERLINGH ONNES,
Président of the Section.

II.

AVANT - PROJET

du

Premier rapport de la commission préparatoire

pour la

Thermométrie des basses températures,

composée de

MM. D. Berthelot (France), E. Buckingham (Etats-Unis), H. Callendar (Angleterre), P. Chappuis (Suisse), Sir James Dewar (Angleterre), Ch. Ed. Guillaume (Suisse), M. Knudsen (Danemark), K. Olszewski (Autriche), H. Kamerlingh Onnes (Pays-Bas), K Prytz (Danemark), K. Scheel (Allemagne), S. W. Stratton (Etats-Unis), Ch. W. Waidner (Etats-Unis),

présenté à

la commission préparatoire

par

M. H. Kamerlingh Onnes, Rapporteur.

§ 1. **Avantpropos, objet du rapport.**

La mesure des températures est à la base de toutes les recherches thermodynamiques. Lorsqu'au Congrès de Vienne, la première section de la Commission Internationale des Gaz Liquéfiés et des Unités de l'Association Internationale du Froid fut définitivement constituée son domaine fut précisé comme comprenant la physique, la chimie et la thermométrie. Elle avait donc à s'occuper dès l'abord de la question de la thermométrie des basses températures.

La troisième section de la Commission des Gaz Liquéfiés et des Unités, celle des Unités Frigorifiques, qui a été la première des sections à entrer en action s'est déjà occupée à un point de vue général de l'échelle des basses températures. C'est tout à fait d'accord avec le lumineux rapport de la Commission Préparatoire pour les Unités Frigorifiques, rapport que nous devons à M. Guillaume, que l'échelle thermodynamique de Kelvin, c. à. d. celle fondée sur le principe Carnot-Clausius a été adoptée comme échelle fondamentale des températures pour la science et l'industrie du froid. Ce choix sera notre point de départ.

Le but de notre Commission devient donc d'étudier les moyens qui peuvent conduire à établir cette échelle dans le domaine des basses températures, et qui peuvent servir à déduire de l'indication d'un thermomètre, dont le choix pourrait être imposé par la nature des expériences, la valeur dans l'échelle absolue de la température indiquée.

Le présent avant-projet du premier rapport a pour objet de faire la revue succinte de l'ensemble des problèmes que cette étude soulève et de donner de cette manière en même temps un programme des travaux qui conduiront à leur solution et dont notre commission aurait à s'occuper.

Nous ne nous sommes pas proposé de retracer l'histoire des travaux concernant la thermométrie des basses températures, ni de rassembler une bibliographie sur ce sujet. Pour rendre aussi simple que possible l'aperçu des problèmes qui se posent à notre commission, nous avons exposé les points de vue d'après lesquels l'étude d'ensemble de ces problèmes a été dirigée à Leyde depuis un grand nombre d'années, et y est poursuivie en tenant régulièrement compte de tout ce qui a été fait ailleurs. Si, dans les travaux mentionnés ceux faits à Leyde semblent, au premier coup d'oeil, occuper une place disproportionnée, c'est que ces citations n'ont d'autre but que de faire ressortir la portée exacte de ce qu'on propose, et de documenter par des détails précis les observations dans le texte. On trouvera du reste aux endroits cités une abondante référence à la littérature du sujet ¹).

---

¹) Je remplis un devoir agréable en remerciant M. le docteur W. H. Keesom pour le secours qu'il m'a prêté à réunir les données pour l'élaboration de ce rapport.

§ 2. **Points fixes de l'échelle Kelvin.** On obtient le degré KELVIN en divisant en cent parties égales l'intervalle de température compris entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau sous la pression normale.

Pour fixer ces points d'une manière absolument précise et invariable, il importe de rappeler d'abord, que les définitions thermodynamiques de ces points se rapportent à l'eau pure et au cas que l'équilibre entre les deux phases de ce corps se fait par une surface plane.

Il faut en outre préciser la pression sous laquelle l'équilibre a lieu [1]). On peut le faire en acceptant [2]) comme pression normale celle excercée par une colonne de mercure de 760/1.000 3322 millimètres de longueur à 0° C. au Bureau International des Poids et Mesures. Ceci revient à la définition que la pression normale est exercée par une colonne de mercure à 0° C. de 760 mm de hauteur sous l'intensité normale, si l'on admet que l'intensité normale de la gravité est celle au Bureau International divisée par 1.0003322. Mais sous la forme mentionnée [2]) cette définition nous rend libre des changements que des recherches ultérieures sur la gravité pourraient introduire dans ce diviseur. Quant à l'intensité de la gravité à un endroit spécial, nous pouvons la regarder comme une quantité invariable dans l'espace de temps le plus grand dont nous aurons à nous occuper. La définition que nous venons de donner a en vue une réalisation de *l'atmosphère normale* appropriée aux expériences, de sorte qu'on pourra donner à cette unité réalisée le nom *d'atmosphère internationale* par analogie avec les noms d'autres unités réalisées. Notre définition a l'avantage de ne pas contenir une spécification de la densité du mercure, et d'être par cela même indépendante du résultat des recherches sur la valeur de cette densité. En effet, au lieu de corriger de la manière ordinaire à 0° C une pression mesurée au Bureau International on aurait, en suivant la définition de 1887 fixant la densité du mercure à 13,59593, à y appliquer encore une correction, qui revient à réduire la colonne de mercure à —0°.1 C. ou —0°.2 C., selon qu'on voudrait profiter des données nouvelles de M. Marek ou de MM. Thiesen et Scheel sur la densité de mercure. Cela aurait pour conséquence que toutes les pressions données en atmosphères ou toutes les températures de l'échelle internationale des températures auraient à subir un changement chaque fois que de nouvelles données changeraient la valeur de la densité du mercure. Dans la pratique, on a écarté cette spécification et l'on s'attache à la simple définition que la colonne soit constituée par du mercure pur, spécification qui est introduite formellement dans la définition citée. Il est encore à noter que nous prenons la colonne qui exerce la pression telle quelle, c. à. d. comprimée par son propre pòids, ce qui élimine les considérations sur la compressibilité, grandeur pour laquelle on trouvera aussi par le progrès graduel de la science des valeurs toujours plus approchées de la valeur vraie. Tous les changements que la science introduira dans la valeur de la gravité au pavillon de Breteuil, dans la densité et la compressibilité du mercure, seront à considérer lorsqu'on voudra exprimer la valeur de l'atmosphère internationale en unités absolues (C.G.S. p. e.). Notre définition en rend indépendante la pression acceptée dans la fixation des points fondamentaux. Pour la science expérimentale, on a tout d'abord besoin d'un étalon absolument fixe pour la pression. En rapportant les points fixes de l'échelle des températures à *l'atmosphère internationale* on en assure l'invariabilité.

---

[1]) Pour le point d'ébullition la chose est évidente. Pour le point de fusion un changement de 10 cm. de pression revient à un changement de 0,001 degré (BRIDGMAN 1911). Dans les mesures de haute précision, on aura quelquefois à en tenir compte.

[2]) H. KAMERLINGH ONNES et W. H. KEESOM. Die Zustandsgleichung. Encyclopaedie Mathem. Wissensch. V. 10. Leiden, Comm. Suppl. N°. 23. Einheiten *a*).

§ 3. **Thermomètres internationaux.** La réalisation d'un thermomètre donnant directement les températures dans l'échelle absolue de Kelvin n'étant pas possible, le Comité International des Poids et Mesures a accepté comme échelle normale des températures celle d'un thermomètre à gaz à volume constant.

Comme substance thermométrique on a choisi l'hydrogène et comme pression initiale (c. à. d. à 0° C.) 1000 mm. de mercure. Nous préférons de donner à l'échelle introduite de cette manière le nom d'échelle du thermomètre international à hydrogène parceque l'état normal se rapporte à 760 mm. Afin de s'exprimer avec toute clarté (voir § 2) la pression initiale serait à définir comme $\frac{1000}{760}$ atmosphère internationale.

A l'époque déjà lointaine (1889) où la décision du Comité International des Poids et Mesures dont nous venons de parler fut prise on savait, comme l'expose M Guillaume dans son rapport cité plus haut, que les différences entre les indications du thermomètre à hydrogène et l'échelle absolue sont extrêmement petites aux températures ordinaires. Les recherches ultérieures ont prouvé que, pour les autres températures, si l'on se borne à des températures pas trop hautes et pas trop basses ces différences, quoique mesurables, sont si petites qu'elles restent inférieures à la limite de précision de la plupart des recherches. Le choix du thermomètre à hydrogène a donc été une très heureuse innovation.

Cependant les derniers progrès de la science ont rendu insuffisant ce choix. La réalisation des températures bien au dessous du point de solidification de l'hydrogène par la liquéfaction de l'hélium, a entrainé la nécessité de passer au thermomètre à hélium pour la mesure de ces températures extrêmement basses. C'est pour répondre à cette nécessité qu'a été faite 1) au premier Congrès international du froid la proposition de rapporter toutes les températures au dessous de 0° C. au thermomètre à hélium, afin d'avoir une seule substance thermométrique pour les basses températures. On ne peut pas se passer d'accepter un thermomètre à gaz comme point de départ pour établir l'échelle absolue des températures, d'un autre côté il n'y a besoin que d'un seul pour un même domaine de températures On évite de la manière qui fut proposée au I^{er} Congrès l'inconvénient d'avoir à distinguer deux thermomètres internationaux différents au dessous de 0° C. En effet en désignant par t une température mesurée à partir de 0° sur l'échelle centésimale d'un thermomètre à gaz à volume constant, par l'indice H_2 ou H_e suivant qu'il a rapport au thermomètre à hélium ou à hydrogène et par l'indice 1000 que la pression initiale est $\frac{1000}{760}$ atmosphère international, les différences de $t_{H_2, 1000}$ et de $t_{He, 1000}$ aux basses températures à la limite ou le thermomètre à hydrogène peut encore servir, mais au dessous desquelles il faut passer au thermomètre à hélium, sont bien accessibles aux mesures, avec la précision qu on a atteint actuellement. Ce serait donc une grande simplification dans le domaine des basses températures de n'avoir plus à tenir compte dans les ententes internationales du thermomètre à hydrogène (voir la fin de § 5).

D'un autre côté, comme il est exposé dans le rapport de M. GUILLAUME cité plus haut, des raisons pratiques avaient obligé à substituer

---

1) H. KAMERLINGH ONNES. Sur les Unités en thermodynamique. Premier Congrès International du Froid. Rapports et Communications II, p. 439.

au thermomètre à hydrogène le thermomètre à azote pour la mesure des températures élevées.

Si l'on adopte l'azote à partir de 100° C. et s'il n'y a pas d'objection contre l'emploi du thermomètre à hélium jusqu'à 100° C. on pourra substituer complètement comme base expérimentale de l'échelle des températures le thermomètre à hélium à celui à hydrogène. Le Comité International des Poids et Mesures aura à décider là dessus. En faveur de notre proposition on peut faire valoir que les déviations entre l'échelle de ce thermomètre et l'échelle absolue sont encore plus petites que celles entre l'échelle du thermomètre à hydrogène et l'échelle absolue. Elles n'interviendront que dans des expériences qu'on peut considérer comme tout à fait spéciales maintenant.

Le thermomètre à hélium servirait ainsi de base pour la mesure de toutes les températures connues au dessous de 100° C. Pour les températures supérieures à 100° C., on pourrait encore réserver le choix de la substance thermométrique. L'azote se recommande d'abord et, comme il a été employé jusqu'ici, l'intérêt d'une étude comparée des échelles H_2, N_2, He en découle immédiatement. Mais on peut se demander si, au lieu de l'azote, on ne pourrait choisir avec avantage un autre gaz, qui comme celui-ci ne traverse pas les parois du reservoir thermométrique. Les recherches récentes sur les chaleurs spécifiques et les considérations sur l'influence de la dissociation des molécules sur l'équation d'état des corps diatomiques nous engagent à examiner en particulier la question de l'emploi d'un gaz monoatomique autre que l'hélium, qui serait encore plus approprié que l'azote à la mesure des hautes températures dans l'intervalle où le thermomètre à gaz est encore d'un usage pratique. L'argon devrait alors être pris en considération.

Probablement on n'aura pas besoin de plus de deux substances thermométriques pour construire des thermomètres qui en se complétant couvrent tout le domaine des températures dans lequel on peut faire usage du thermomètre à gaz.

Mais nous sortirions de notre cadre en approfondissant ici cette question. Nous n'entrons dans ces considérations que pour faire ressortir la connexion étroite qui existe entre les travaux de notre Commission et ceux du Comité International des Poids et Mesures, concernant l'étude de thermomètres à gaz aux températures au dessus de 0°C., en particulier entre 0° et 100° C. Car on en déduit immédiatement que l'étude de l'échelle du thermomètre à hélium, dont on ne pourra plus se passer, et qui exige des déterminations à 0° C. et 100° C., aurait non seulement à marcher d'accord pour ce domaine avec celle de l'hydrogène, mais aussi avec celle de l'azote et de l'argon. Il est à espérer que les études du Comité International des Poids et Mesures comprendront aussi le thermomètre à néon, dont notre Commission aura à s'occuper de son côté ; cette étude est tout à fait indiquée pour contribuer à donner une base solide à la thermométrie des basses températures.

Le thermomètre à volume constant à $\frac{1000}{760}$ atmosphère internationale de pression initiale à hélium, que nous pouvons appeler le .thermomètre international pour les basses températures ne peut donner des indications qu'au dessus de 2° dans l'échelle absolue de Kelvin. A cette température, la pression thermométrique dépasserait la tension maximale des vapeurs saturées de l'hélium, et une condensation aurait lieu. Il faut donc passer pour les températures les plus basses qu'on peut réaliser à des thermomètres à hélium à moindre pression initiale que celle du thermomètre international, et comme celle-ci devra être prise autant plus basse que les températures qu'on veut mesurer sont plus basses, il est préférable de ne rien fixer d'avance sur la pression initiale. Il est, en effet, souvent recommandable de ne pas prendre comme point de départ de la graduation du thermomètre (pression initiale) la pression à 0° C., mais celle correspondant à un point de repère connu, point d'ébullition d'hydrogène p. e. Pour la mesure des températures très basses, il est nécessaire de choisir une pression initiale très faible. Dans la plupart des cas, on pourrait, par deux thermomètres à pression très petite mais différente, dont on aura besoin aussi pour une autre raison (§ 7), extrapoler vers la pression zéro, c. à. d. faire ce que nous nommerons passer à l'échelle Avogadro (voir note 2 pg. 8) les températures obtenues par cette extrapolation peuvent alors être considérées comme la continuation des températures de l'échelle internationale Kelvin, dont nous parlerons plus loin.

Si l'on voudrait continuer dans la ligne de la décision de 1889 et accepter comme échelle internationale dans le domaine des basses températures l'échelle d'un thermomètre à gaz (et de deux qui se complètent pour la thermométrie générale) sans y appliquer des corrections, il serait tout à fait indiqué de donner à l'échelle du thermomètre à hélium international que nous avons défini le nom *d'échelle* *internationale* CELSIUS qui s'applique maintenant à l'échelle du thermomètre international à hydrogène. Mais nous voulons réserver ce nom pour la mesure des températures dans l'échelle internationale KELVIN (voir § 5) à partir de 0° C. Il est donc préférable d'indiquer les températures t_{He} dans cette échelle par ° He. Pour donner à ° He une signification tout à fait précise il faudra alors accepter une fois pour toutes le coefficient $B = \frac{dp}{dt}$ (voir § 4) avec lequel on calcule les températures (0,0036616 provisoirement)[1] ce qui devrait être fait de sorte qu'il y ait accord avec la valeur qu'on accepte pour la température absolue du point 0° C. (voir § 4). On aurait aussi à spécifier l'enveloppe du thermomètre (voir § 8).

§ 4. **Echelle Avogadro et échelle Kelvin.** Les équations d'état expérimentales des corps dont on se sert dans les thermomètres à gaz peuvent en général et avec une approximation assez grande être développées dans la forme d'un polynôme[2].

$$p v = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

où A, B, C, D, E, F sont des fonctions de la température, qu'on peut nommer coëfficients du viriel.

Dans la thermométrie les termes avec D, E, F n'entrent en ligne de compte que si l'on déduit la compressibilité du gaz thermométrique d'expériences à des densités beaucoup plus grandes que la densité normale (voir § 5). En général, même lorsqu'on détermine les compressibilités à des densités quelques fois plus grandes que la densité normale on peut se borner à

$$p v = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

et même, pour les densités petites, si l'on n'a pas à faire avec les températures les plus basses à

$$p v = A \left(1 + \frac{B}{v}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Lorsque le second terme peut être négligé, ce qui est le cas aux températures relativement élévées et pour les densités relativement faibles, l'équation devient

$$p v = A. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

---

[1] Voir pg. 13 note 3. KAMERLINGH ONNES, Leiden Comm. n°. 102*b*.

[2] H. KAMERLINGH ONNES et W. H. KEESOM. Die Zustandsgleichung, l. c. n°. 36

Elle ne s'applique que dans un domaine, où les températures ne sont pas trop hautes et les densités pas trop petites, domaine qui à été appelé l'état AVOGADRO [1]). Cet état se distingue de l'état gazeux idéal par le fait que la chaleur spécifique à volume constant du gaz thermométrique que nous considérons, n'est pas indépendant de la température, il diffère de l'état de dilution infinie, parcequ'il n'y a pas encore lieu de tenir compte des dissociations, qui, d'après les considérations de BOLTZMANN, pourraient alors s'y produire. Enfin il est limité de sorte qu'il n'y a pas à tenir compte des considérations introduites par la théorie des quanta.

Dans la limite de précision des mesures faites jusqu'ici, on trouve dans l'état AVOGADRO A la même fonction de la température pour tous les corps gazeux dont on fait usage dans la thermométrie. On n'a pas encore trouvé une raison de penser que des expériences plus précises ne confirmeraient pas ce résultat. En posant la température proportionelle à A et en divisant l'intervalle entre les valeurs de A à 0° C et 100° C en cent intervalles égaux, on arrive pour tous les corps à une même échelle centésimale, l'échelle AVOGADRO [1]). Si l'on donne des résultats expérimentaux on peut pour n'introduire aucune incertitude sur la manière dont la température a été mesurée, mettre en évidence le gaz dont on s'est servi pour passer à l'échelle AVOGADRO en écrivant $T_{\mathrm{A}(H_2'')}$ ou $T_{\mathrm{A}(He)}$ p. e. au lieu de T_{A} qui indiquerait en général une température sur l'échelle AVOGADRO. Mais dans les limites de la précision des mesures on aura $T_{\mathrm{A}(H_2)} = T_{\mathrm{A}(He)} = T_{\mathrm{A}}$.

On n'a pu constater par aucune des expériences qui peuvent être mises à profit pour déterminer les températures $T_{\mathrm{K}.abs}$ sur l'échelle absolue KELVIN une différence entre T_{A} et $T_{\mathrm{K}\,abs}$ aux températures ordinaires. Pour les températures très basses il n'y a pas non plus jusqu'ici une seule expérience dont on pourrait déduire une différence entre $T_{\mathrm{K}\,abs}$ et T_{A}. En renvoyant au § 11 pour les considérations que comporte la question soulevée ici, nous admettrons donc aussi pour les basses températures et en particulier pour les températures $T_{\mathrm{A}(He)}$ au dessous du point de solidification de l'hydrogène, que $T_{\mathrm{K}\,abs} = T_{\mathrm{A}}$ c. à d. que la correction de l'échelle AVOGADRO à l'échelle absolue de KELVIN est zéro.

---

[1]) KAMERLINGH ONNES et KEESOM. Die Zustandsgleichung, l. c. N°. 39.

§ 5. **Température absolue du point 0° C. Echelle internationale Kelvin et échelle internationale Celsius. Tableau international de corrections.** M. Daniel Berthelot a fait une étude approfondie des déterminations de M. Chappuis [1]) sur les coëfficients de pression des thermomètres à hydrogène, à azote et à acide carbonique et des compressibilités au points 0° C et 100° C de ces mêmes gaz sous des pressions voisines de la pression normale. Il en a déduit pour la température de ce point sur l'échelle Avogadro $T_A = 273.09$ en degrés centésimaux. Nous avons donc pour ce point aussi $T_K = 273.09$ en degrés Kelvin. D'une manière indépendante la valeur de $T_{0^\circ C}$ a été déterminée à Leyde [2]) en faisant usage du coëfficient de tension de l'hydrogène déterminé dans le même laboratoire [3]) et des isothermes de l'hydrogène déterminées dans le même laboratoire à 100° C. et à 0° C, d'où le second coëfficient du viriel a été calculé en les représentant par le polynôme (1). Cette détermination donne, dans les limites de la précision, le même résultat qu'a trouvé M. Daniel Berthelot. Par des mesures ultérieures on pourra déterminer ce nombre avec plus de précision. Pour attacher un sens bien défini et indépendant des changements qu'apporterait ce progrès à une désignation de température, on pourrait introduire *l'échelle internationale* Kelvin, qu'on désignerait en ajoutant K. au nombre des degrés et qu'on obtiendrait en posant une fois pour toutes $T_{K, 0^\circ C} = 273^\circ.09$ K. (ou bien le nombre qu'on obtiendrait par des déterminations nouvelles en vue de la décisionà prendre) et en appliquant à l'échelle du thermomètre international à hélium, un *tableau international de corrections* (corrections très petites du reste) $\Delta t_{He} = t_K - t_{He}$ de t_{He} à $t_K = T_K - 273^\circ.09$ K, qu'on arrêterait une fois pour toutes aussi. On pourrait alors désigner les températures mesurées dans *l'échelle internationale* Kelvin à partir de 0° C. et nommer cette échelle *l'échelle internationale* Celsius. Provisoirement on se servirait du Tableau déduit des corrections expérimentales, dont ont dispose maintenant et qui sont exposées à la fin du § 6. De cette manière on donnerait les températures sur une base expérimentale complètement définie et les différences de l'échelle internationale Kelvin avec l'échelle absolue de Kelvin $T_{K\,abs} - T_K$ qu'elle tâche de réaliser autant que possible auxquelles on aurait à ajouter les différences qu'on trouverait pour $T_{0^\circ C}$ ne viendraient en compte que pour les recherches de précision extrême ou tout à fait spéciales et pour les températures tout près du zéro absolu.

---

[1]) P. Chappuis. Nouvelles études sur les thermomètres à gaz.

[2]) H. Kamerlingh Onnes et C Braak, Leiden Comm. n⁰ 101*b*.

[3]) H. Kamerlingh Onnes et M. Boudin, Leiden Comm. n⁰ 60.

Ici se montre de nouveau l'avantage, qu'il y aurait à ne prendre qu'un seul thermomètre international pour un même domaine de températures comme il a été proposé au § 3, ce qui serait pour les basses températures le thermomètre a hélium. On serait conduit à bien de difficultés si l'on établissait par entente internationale des tableaux de corrections s'appliquant à des gaz différents, la valeur de la différence de ces tableaux étant sujette à des changements par le progrès de la science. L'étude comparée des différents gaz est appelée à faire mieux connaître les différences qui restent entre l'échelle internationale Kelvin et l'échelle absolue Kelvin, $T_K - T_{K\,abs}$.

§ 6. **Correction pour réduire les indications des thermomètres à hydrogène et à hélium aux basses températures à l'échelle Avogadro.**

Les corrections $t_{H_2 \cdot 1000} - T_A$, $t_{He} - T_A$, qui permettent de donner sur une base expérimentale dès à présent un tableau international de corrections pour les basses températures ont été déterminées au laboratoire de Leyde par une série de recherches, dont nous donnerons ici un aperçu.

La méthode expérimentale est en principe la même dont M. Chappuis s'est servi dans ses déterminations au dessus de 0° C. et les développements sont en principe les mêmes que ceux de M. Daniel Berthelot. Les expériences se distinguent des travaux de M. Chappuis parcequ'aux températures où une forte compression du gaz thermométrique était possible, le coëfficient du viriel B (et C si c'etait nécessaire) a été déduit d'isothermes représentées par le polynôme (1). Les calculs se distinguent de ceux de M. Berthelot parceque, pour le développement de B (et de C si c'était nécessaire), comme fonction de la température, il est fait usage de la fonction que donne l'équation d'état empirique de la substance, fournie par les isothermes expérimentales s'étendant jusqu'aux hautes pressions dont nous venons de parler et par des déterminations directes de la partie des isothermes à des densités dans le voisinage de la densité thermométrique pour les températures auxquelles la liquéfaction du gaz thermométrique ne permettait plus d'aller plus loin.

Les belles déductions théoriques de M. **Berthelot** se fondent sur le théorème des états correspondants et supposent connue la température critique du gaz thermométrique. Or pour les basses températures surtout, il faut tenir compte de ce que des déviations systématiques de cette loi se manifestent. Aussi pour les corps à température critique basse la grandeur de ces déviations se rangent d'après les températures critiques des corps. On ne peut obtenir l'accord des isothermes réduites d'un corps avec celles d'un autre, à des températures réduites plus hautes, qu'en introduisant une température critique fictive, appropriée à la température de l'isotherme dont on s'occupe. On ignore donc, aussi longtemps que les déterminations expérimentales n'ont pas été faites, quelle est la valeur de la température critique fictive qu'il faut introduire dans les calculs, reposant sur la loi des états correspondants. Seules les déterminations expérimentales et la valeur empirique de la fonction de la température B qu'on en déduit peuvent servir à calculer les corrections qu'il faut appliquer aux températures basses mesurées par les thermomètres à gaz pour les rapporter à l'échelle absolue.

Les recherches faites à Leyde portent sur les gaz hydrogène et hélium. Elles exigeaient d'établir:

1⁰. des thermomètres à volume constant appropriés pour les travaux aux basses températures;

2⁰. des cryostats d'une grande précision pour permettre de faire des mesures de longue durée à des températures constantes réparties sur toute l'échelle des températures ;

3⁰. des piézomètres et des manomètres pour la détermination des isothermes des deux gaz à basse température;

4⁰. des thermomètres auxiliaires et des appareils pour réaliser des points de répère pour pouvoir reproduire une même température (voir §§ 10, 12 et 13).

5⁰. des appareils pour étudier les données qui interviennent dans le calcul des observations avec les thermomètres à gaz à volume constant (voir § 9).

Les travaux comportaient:

1⁰. les déterminations des températures dans l'échelle du thermomètre à hydrogène;

2⁰. les déterminations des isothermes de l'hydrogène et de l'hélium aux températures auxquelles on voulait connaître les corrections à l'échelle **Avogadro**;

3⁰. la représentation des isothermes par le polynôme (1);
4⁰. l'étude des déterminations avec les appareils nommés plus haut en 4ᵉ et 5ᵉ lieu (voir § 12);
5⁰. la comparaison directe du thermomètre à hélium au thermomètre à hydrogène, ce qui donne un contrôle des déviations entre les deux thermomètres, calculées en partant des recherches nommées sous 1⁰ et 2⁰.

Ce travail de contrôle qui est encore à publier semblait du plus haut intérêt. Il a été fait avec un thermomètre différentiel à colonne manométrique commune aux deux thermomètres, qui sont plongés côte à côte dans le même bain, et dont les niveaux du mercure dans l'espace nuisible sont, autant que possible, dans le même plan. On avait mis au programme l'échange des gaz des deux thermomètres. Ceci reste à faire.

Dès à présent sont connues les corrections à l'échelle Avogadro pour l'hydrogène jusqu'à — 217° C [1]) et entre — 252° C. et — 259° C. [2]) ces dernières en acceptant une valeur de la dilatation du verre, qui doit être encore déterminée expérimentalement parcequ'on n'a encore pu se servir que d'une extrapolation. Les premières de ces corrections ont été déduites par la méthode du piézomètre, les dernières par celle du volumètre. Quant au thermomètre à hélium, les corrections sont données jusqu'à — 217° C [3]), l'étude des isothermes de — 252° C. à — 259° C. a été poursuivie depuis [3]), et permet déjà d'obtenir aussi les corrections pour les dernières températures.

On pourrait accepter, comme il a été proposé au § 5, provisoirement le tableau de corrections, qui résulte de ces expériences pour réduire l'échelle du thermomètre international à l'échelle internationale Kelvin Pour — 200° He., indication immédiate du thermomètre à hélium (voir § 3) on trouve dans ce tableau $t_K - t_{He} = \Delta t_{He, 1000} = \Delta t_{He} =$ 0.01 degré Kelvin. En écrivant 73.°10 K. au lieu de — 200° He. nous donnons un exemple de l'indication des températures proposée au § 5, qui a un sens expérimental absolument déterminé et qui ne diffère de celle de l'échelle absolue de Kelvin que d'une quantité négligeable en général, Selon la proposition à l'égard de la signification à attribuer dorénavant à °C on aura 73°.10 K. = — 199°.99 C

---

[1]) Kamerlingh Onnes et Braak, Leiden Comm. n⁰. 101*b*.

[2]) Kamerlingh Onnes et de Haas, Leiden Comm. n⁰. 127*c*.

[3]) Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. n⁰. 102*b* (pg. 15 et 16 les indices He et H_2 sont entrechangés par erreur d'imprimerie, lire pg. 15 la référence n⁰. 101*a* au lieu de n⁰. 100*a*).

Les isothermes pour l'argon aux basses températures 1) jusqu'à — 140° C. dont l'extension aux plus basses températures suivra bientôt, permettent de calculer les corrections du thermomètre à argon par rapport à l'échelle absolue. L'étude des isothermes du néon est commencé et donnera les corrections pour le néon Les travaux sur les isothermes restent le noyau des études sur l'échelle des basses températures.

§ 7. **Températures extrêmement basses.** Comme il a été remarqué plus haut, il faut pour mesurer avec le thermomètre à gaz les températures au dessous du point d'ébullition de l'hélium, et surtout pour mesurer les températures où la tension de la vapeur de l'hélium devient très petite, faire usage de thermomètres dont la pression initiale est bien inférieure à la pression atmosphérique. Pour mesurer alors les faibles pressions il faut profiter des progrès réalisés en micromanométrie.

Les pressions qui mesurent plusieurs millimètres peuvent être lues avec un manomètre à mercure à dénivellation d'après Rayleigh, les pointés sur les surfaces de mercure étant faites au microscope à l'aide de pointes au dessus du milieu du ménisque. On peut, avec avantage peut-être, faire usage du pointage par contact optique de M. Prytz. Tout cela suppose que l'on dispose d'un pied bien stable sur lequel on peut poser le manomètre. Dans le cas des manomètres de Rayleigh, comme dans le cas de Prytz, la limite de précision est donnée par celle qu'on peut obtenir dans le pointage par le microscope, et celle-ci est limitée par la dimension des ondulations qui se développent sur la surface de mercure. Si le pied qui porte le manomètre n'est pas d'une stabilité très grande, on ne parvient pas à dépasser la précision de la lecture avec le cathétomètre disposé comme comparateur, avec lequel on peut aller assez loin (3 microns). Dans la thermométrie qui a servi à l'investigation des propriétés thermodynamiques de l'hélium, les petites pressions dont il s'agissait ont été mesurées avec cet instrument. M. Chappuis m'a fait l'honneur de prendre part à une de ces mesures. Pour la mesure des pressions faibles dont il s'agit ici, on dispose encore du manomètre à membrane de Scheel et Heuse, et on peut en faire

---

1) Kamerlingh Onnes et Crommelin, Leiden Comm. n°. 118*b*.

usage si l'on n'a pas à craindre des espaces nuisibles trop grands; ce manomètre à l'avantage de ne pas donner lieu à des distillations de mercure, mais il ne semble pas moins sujet que les manomètres à mercure à des erreurs par trépidation.

L'appareil micromanométrique le plus recommandable pour les mesures, dont il s'agit ici, est sans doute le manomètre à fil chauffé électriquement de Knudsen. Cet instrument doit être considéré alors seulement comme indicateur de la pression, il est nécessaire de le graduer par des expériences à température ordinaire d'après le principe des pipettes. Une telle graduation une fois faite reste valable longtemps. On peut avec ce manomètre descendre très bien à 1 millitor (barye, voir Rapport sur les Unités de M. Guillaume) et mesurer cette quantité avec une précision d'un pour cent. Un travail thermométrique dans lequel cet instrument est appliqué à la mesure des températures de l'hélium liquide est en cours d'exécution.

Il ne semble pas qu'il y ait déjà lieu de faire usage d'un manomètre absolu de Knudsen, instrument qui s'appliquerait aux pressions inférieures à la limite que nous venons d'indiquer pour le manomètre à fil chauffé. La température la plus basse atteinte jusqu'ici correspond à une pression de vapeur de 0.2 mm.

Aux pressions très petites une nouvelle circonstance entre en jeu, qui a été mise en lumière par les travaux de M. Knudsen sur l'équilibre de pression entre deux réservoirs de températures différentes reliés par un capillaire. Lorsque la pression devient si petite que le trajet moyen des molécules du gaz devient grand en comparaison du diamètre du capillaire qui unit les deux réservoirs, l'égalité de pression entre le réservoir thermométrique et l'espace à température ordinaire où l'on mesure la pression n'existe plus du tout. Abstraction faite de corrections, la pression qu'on mesurera sur le manomètre d'un thermomètre à volume du type ordinaire, sera proportionel à la racine carrée de la température absolue du réservoir et non à la température absolue elle même comme l'est la pression dans le réservoir. L'influence de la longueur du trajet, qui, dans ce cas extrême, conduit à une tout autre loi pour la pression thermométrique effective que ne le fait prévoir l'équation des gaz se fait sentir bien nettement dans les mesures de température de l'hélium liquide avec le manomètre à fil chauffé. Elle deviendrait dominante aux pressions qu'on mesure avec le manomètre absolu. On éliminera la correction aussi longtemps qu'elle restera relativement petite, par la comparaison des indications de deux thermomètres identiques et juxtaposés à pression différente.

Pour la thermométrie des températures extrêmes deux chemins se présentent, ou bien on réduira la pression à laquelle on pourra encore appliquer la théorie ordinaire, en tenant compte de corrections en portant l'appareil de mesure pour les pressions très basses lui-même à une très basse température comme au dessus de celle qu'on veut mesurer de sorte qu'à cette température les trajets moyens soient bien plus courts que si l'instrument de mesure se trouverait à la température ordinaire et on augmentera d'une manière judicieuse les diamètres du capillaire qui rejoint le réservoir thermométrique à l'appareil de mesure le long du capillaire en tenant compte de la distribution de la température, ou bien si ceci ne suffit plus, on fera usage des lois moléculaires elles-mêmes que M. Knudsen a fait connaître.

Les questions soulevées dans ce § seront traitées dans les mémoires, à publier bientôt, sur le travail en exécution à Leyde dont nous venons de parler.

§ 8. **Corrections relatives au thermomètre à gaz.** Avec la correction pour la pression thermique moléculaire que nous venons de traiter dans le § 7, nous avons abordé l'étude des données pour le calcul des observations avec le thermomètre à gaz.

Il faut connaître pour ce calcul la dilatation du réservoir et le changement de volume qu'il subit à cause des variations de pression. Pour la mesure de la dilatation, on aura à choisir entre la méthode de Fizeau et la méthode du comparateur, ou plutôt on se servira des deux méthodes qui se contrôleront mutuellement. Toutes les deux ont déjà trouvé un commencement d'application, mais il faudrait pousser l'étude jusqu'aux très basses températures.

La condensation des gaz sur les parois rend désirable l'étude séparée de thermomètres dont les réservoirs présenteraient des surfaces très différentes.

Les causes du changement du zéro des thermomètres à gaz ne sont pas encore bien connues, la question de solution dans des ciments, de passage à travers les parois ou des jonctions dont on a à s'occuper en thermométrie générale se pose ici aussi.

L'emploi du mercure pour la mesure des pressions demande l'étude de l'influence des gaz à différentes pressions sur la correction pour la capillarité et pour le volume du ménisque, étude appartenant du reste de nouveau à la thermométrie générale, mais spécialisé pour le cas des basses températures par la petitesse des pressions dont il s'agit.

Lorsque les pressions sont très petites, l'évaporation du mercure peut donner lieu à des distillations ; nous en avons parlé au § 7, le manomètre à fil chauffé se recommande pour les pressions où cette destillation se ferait sentir.

Pour rendre plus sûres les corrections pour le capillaire qui relie le réservoir thermométrique au manomètre, corrections qui auront plus d'influence lorsqu'on aura à agrandir le diamètre pour la mesure aux petites pressions (voir § 7), on aura à distribuer le long de celui-ci plusieurs thermomètres (à résistance). On pourra aussi appliquer, le long du capillaire, un tube de telle façon que dans celui-ci il y ait la même distribution de température que dans le capillaire. Ce tube sera fermé à la partie inférieure (la plus froide), on réunira sa partie supérieure à un réservoir avec robinet où l'on établira la même pression que dans le thermomètre et dont on se servira pour faire la mesure de la température moyenne qu'il faut admettre pour le capillaire.

La correction pour la pression hydrostatique du gaz thermométrique dans le capillaire pourra être négligée, en général, vu le poids moléculaire faible du gaz thermométrique.

§ 9. **Différents thermomètres.** Pour obtenir toute sûreté dans la mesure des températures il convient, d'après l'exemple de M. CHAPPUIS se servir de plusieurs thermomètres. Comme nous l'avons déjà exposé en parlant de la détermination de la correction de l'échelle du thermomètre à helium international à l'échelle absolue de KELVIN, on peut établir les corrections propres aux divers thermomètres par des expériences sur leur équation d'état puis comparer les corrections obtenues les unes avec les autres. On pourra étudier tout d'abord les thermomètres à azote, à argon, à oxygène et à oxyde de carbone, puis celui à néon en même temps que celui à hydrogène et à hélium. Ceux à néon et à argon nous semblent les plus intéressants. Comme il a été observé au § 3, l'azote aux basses températures a une grande importance parce que l'étude de l'azote aux températures au dessus de 0° C., appartient à celles qui au point de vue de la thermométrie générale seront reprises et étendues avec la plus haute précision. On étudiera les corps différents, dont nous avons parlé, aux basses températures d'après le principe du thermomètre différentiel exposé plus haut.

Il y a un autre moyen de contrôle qui a été aussi employé par M. Chappuis, c'est de comparer pour un même gaz le thermomètre à volume constant avec celui à pression constante, et il y aurait grand avantage à combiner ces deux méthodes dans un même instrument. On aurait alors le moyen d'opérer en même temps avec des thermomètres remplis du même gaz à une pression différente. Les coëfficients de tension et de dilatation peuvent être exprimés l'un dans l'autre à l'aide du polynôme (2) [1].

§ 10. **Points de répère.** Pour reproduire facilement des températures dont on fait usage dans l'étude de différents thermomètres, où qu'on aura déterminées et réduites à l'échelle Kelvin, pour comparer des thermomètres établis dans des laboratoires différents et enfin pour étalonner des thermomètres auxiliaires sans avoir besoin de recourir au thermomètre à gaz, il est recommandable de déterminer avec exactitude un grand nombre de points de répère distribués sur toute l'échelle des températures. On pourrait choisir à cet effet les points d'ébullition de l'hélium, de l'hydrogène, du néon, de l'oxygène, de l'azote, de l'argon à des pressions différentes, puis les points triples de l'hydrogène. de l'oxygène, de l'azote, de l'argon, pour nous borner aux très basses températures [2]; on ferait un choix de substances qu'on préparerait à l'état de pûreté parfaite et on distribuerait au besoin de telles substances. C'est plus facile que de transporter des thermomètres, ce qui du reste ne peut être le cas que pour des thermomètres auxiliaires [3]) et on serait sûr d'avoir chaque fois pour une détermination thermométrique une substance identique. De telles déterminations sont commencées avec des substances préparées à cet effet à l'état de très grande pûreté par M. I. Timmermans de Bruxelles. Leurs points de solidification lui ont servi comme points de répère pour la détermination de la dilatation de liquides au dessous de 0° C. Ils pourront être réduits exactement à l'échelle KELVIN aussitôt que les points de répère pour lesquels une valeur approchée est introduite provisoirement auront été déterminés avec précision. Des déterminations de tension de vapeur de corps extrêmement purs ont été commencées à Leyde pour l'oxygène et l'hélium, elles sont en exécution pour l'hydrogène et l'argon et seront poursuivies pour d'autres corps. On aurait, de cette manière, un lien de plus à côté des thermomètres auxiliaires, et la détermination de ces points de répère compléterait le travail de réduction de l'échelle du thermomètre à hélium international à l'échelle KELVIN, dont nous avons parlé dans les § § précédents.

---

[1] Voir Kamerlingh Onnes et Keesom. Die Zustandsgleichung l. c. § 81 où se trouve aussi la litérature.

[2] Celui de méthane a été déterminé par M. Crommelin, (Leiden Comm. n°. 131*b*), ceux de l'argon, de l'oxygène et de l'hydrogène seront publiés bientôt.

[3] Avec des thermomètres à résistance échangés entre le Physikalisch Technische Reichsanstalt de Charlottenburg et le laboratoire de Leyde les thermomètres à volume constant à hydrogène des deux laboratoires ont été comparés indirectement.

§ 11 **Etude sur l'identité des l'échelles Avogadro et Kelvin**. Nous avons admis que ces deux échelles sont identiques, parce qu'il n'y a pas d'observation qui démontrerait une différence entre elles.

Dans ces derniers temps, des considérations basées sur la théorie des quanta ont fait naître des doutes là dessus On ne pourrait plus d'après elles se servir rigoureusement pour le développement de l'équation d'état du polynôme (1) et, en tout cas, A ne serait plus une fonction de la température seule. La pression, dans un thermomètre à gaz à volume constant, au lieu de tendre vers zéro lorsque la température baisse, finirait par atteindre une valeur limite déterminée par la nature et par la densité du gaz thermométrique. Ces considérations, sont en contradiction évidente avec les faits expérimentaux $^{1})$ lorsqu'on n'introduit pas dans la théorie une énergie du mouvement progressif qui persiste au zéro absolu. Les calculs de M. KEESOM montrent que si l'on admet ceci, les différences qui résulteraient entre l'échelle du thermomètre international à hélium et l'échelle absolue de KELVIN, d'après la théorie des quanta deviennent très petites $^{2})$ aussi longtemps qu'on ne descend pas aux températures extrêmement basses. La question, si elle existe, est encore indécise et demande une étude approfondie.

Lorsque les déterminations de la chaleur latente d'évaporation de l'hélium à différentes températures, qui ont été déjà entreprises, mais qui n'ont pas encore réussi, compléteront les mesures sur les tensions

---

$^{1})$ H. KAMERLINGH ONNES et W. H. KEESOM, Congrès Wolfskehl Göttingue, 1913.

$^{2})$ W. H. KEESOM, Suppl. Leiden Comm. N⁰. 30.

de vapeur, on pourra ¹), à l'aide de la formule de Clapeyron, s'assurer de la mesure dans laquelle l'échelle Avogadro, déduite des mesures avec le thermomètre à hélium à volume constant est identique à l'échelle absolue de Kelvin à ces températures très basses.

Un autre moyen pour réduire l'échelle Avogadro à l'échelle absolue de Kelvin est offert par l'étude de l'effet Joule-Kelvin, accompagnée de déterminations de la chaleur spécifique à pression constante, ou, ce qui revient au même, de la variation de la chaleur spécifique à volume constant avec la pression ¹). Les expériences faites avec un appareil destiné à réaliser l'expérience de Joule-Kelvin comme procès isenthalpique aux très basses températures font espérer qu'on pourrait arriver par cette voie ²). Cependant on ne pourra peut-être pas descendre au dessous du point d'ébullition de l'hélium, et il n'est pas certain même qu'on puisse, à cette température, surmonter les difficultés expérimentales.

Nous sortirions de notre cadre en traitant d'autres phénomènes dans lesquels la température absolue joue un rôle et dont on pourrait tirer parti à profit pour la déterminer.

§ 12. **Thermomètres auxiliaires.** C'est seulement dans le domaine des très basses températures, où l'influence de l'espace nuisible devient relativement petite et où l'on peut se contenter de réservoirs thermométriques petits, que le thermomètre à gaz (hélium) se recommande comme instrument de précision dans l'usage ordinaire. En général on ne peut pas se passer de thermomètres d'un volume plus restreint et d'un maniement plus facile, que le thermomètre à gaz; des instruments qui fournissent à une température voulue une indication précise, parfaitement définie, et autant que possible instantanée, pouvant prendre la place d'un point de repère. Ces thermomètres jouent, aux basses températures, envers le thermomètre à gaz fondamental, le même rôle que les thermomètres à précision à mercure aux températures ordinaires et pas trop hautes ³). Le choix judicieux des thermomètres auxiliaires pour les différents domaines et leur construction appropriée pour les divers usages forment un ensemble de recherches

---

¹) Voir l'exposé dans H. Kamerlingh Onnes et W. H. Keesom, die Zustandsgleichung l. c. N⁰. 82 et 90, et F. Henning, Verh. d. deutschen phys. Ges. 1911, p. 645.

²) J. P. Dalton, Leiden Comm. N⁰. 109 *c*. (1909).

³) Voir page 18, note 3.

bien important à côté de celui qui concerne le thermomètre à gaz et dont nous aurons à nous occuper en premier lieu. Nous envisagerons ici les questions qui se rattachent aux thermomètres auxiliaires, plus particulièrement du point de vue de la thermométrie de haute précision, ayant pour premier but l'établissement de l'échelle Kelvin aux basses températures.

C'est suivant ce point de vue qu'a été ordonnée la série systématique de recherches sur les thermomètres auxiliaires faite au laboratoire de Leyde il y a déjà plusieurs années. En effet les indications des thermomètres auxiliaires examinés dans cette étude ont servi à coordonner et à étudier les indications du thermomètre à gaz et à fournir les mesures de température pour les déterminations des isothermes (voir § 6) qui, de leur côté, ont donné la correction de l'échelle du thermomètre à hydrogène à l'échelle Kelvin.

Les recherches sur les thermomètres auxiliaires, dont nous venons de parler, comprenaient l'étude des thermomètres à résistance d'or et de platine et un couple thermoélectrique (fer constantan); elles couvrent toute l'échelle des températures de 0° C. jusqu'au point de solidification de l'hydrogène, soit environ — 259° C. Les thermomètres ont été comparés entre eux et avec le thermomètre à hydrogène; plus tard, une nouvelle calibration indépendante du thermomètre de platine a été faite à l'aide du thermomètre à hydrogène. Le cycle des déterminations qui se contrôlent mutuellement, pour être fermé, demanderait encore une comparaison directe des trois thermomètres auxiliaires avec le thermomètre à hélium, qui a été lui même comparé indirectement au thermomètre à hydrogène en passant par l'échelle Kelvin, comme il a été exposé au § 6 et directement, dans un travail qui sera bientôt publié.

Dans l'étude des thermomètres auxiliaires, un soin particulier a été consacré à évaluer le degré d'invariabilité des thermomètres, puis à trouver des polynômes qui représentent les indications en fonction de la température dans l'échelle du thermomètre à hydrogène, avec toute la précision qu'on pouvait obtenir avec les moyens disponibles alors. On cherchait le nombre de termes du polynôme exigé afin d'obtenir par la méthode des moindres carrés un accord satisfaisant de la formule et des observations. Les formules auxquelles on est arrivé sont assez compliquées et ne sont numériquement applicables qu'aux thermomètres individuels, auxquels elles se rapportent : elles pourraient être maintenant remplacées par des formules plus appropriées mais les formules qui ont été employées ont donné ce qu'on désirait c. à d. le moyen d'évaluer l'erreur probable des mesures et de juger du nombre des points de répère, dont on a besoin pour arriver à une calibration qui donne la précision voulue. La combinaison de l'étude des thermomètres auxiliaires, faite de cette manière, avec l'étude des thermomètres à gaz d'après le plan d'ensemble des études sur l'échelle des basses températures exposé au § 6, peut contribuer beaucoup à évaluer la précision avec laquelle les corrections à l'échelle absolue peuvent être établies.

Comme les études faites à Leyde s'étendaient à toute l'échelle des températures connues alors, auxquelles sont venues seulement s'ajouter les températures qu'on peut obtenir à l'aide de l'hélium liquide, les couples thermoélectriques avaient déjà passé au second rang. En général ils semblent bien inférieurs aux thermomètres à résistance, en particulier parceque des forces thermoélectriques vagabondes se développent par les différences de température le long des fils qui constituent le couple. Les éliminer semble un problème difficile [1]. D'ailleurs on a trouvé que les couples de métaux appropriés pour la thermométrie perdent leur sensibilité dans le voisinage des températures de l'hydrogène liquide. Le résultat des recherches avec l'hélium liquide, faites plus tard, font penser qu'ils ne joueront aussi qu'un rôle secondaire à ces températures. Il est vrai que le couple or-argent, qui devient assez sensible aux températures de l'hydrogène liquide et donne encore de bonnes indications au point d'ébullition de l'hélium peut être appliqué avec avantage dans plusieurs cas. Mais si l'on descend au plus basses températures qu'on obtient avec l'hélium s'évaporant sous des faibles pressions, la force électromotrice, d'après des recherches qui seront publiées bientôt, baisse aussi bien vite. C'est le cas avec toutes les combinaisons qui ont été étudiées à Leyde dans l'hélium liquide.

D'une plus grande importance pour la thermométrie de précision des basses températures sont les thermomètres à tension de vapeur. Nous avons parlé déjà de cet instrument au § 8 ; un modèle simple comme le thermomètre à oxygène de Stock à été p. e. employé dans les travaux de M. Nernst. Un thermomètre à tension de vapeur précis exige dans sa construction les mêmes précautions qu'un appareil pour déterminer la tension de vapeur. Dans les déterminations faites à Leyde on a pris soin de s'assurer que la place où l'on détermine la température fût en même temps la région la plus froide de l'appareil à tension de vapeur et que l'équilibre de température ne fût pas troublé par des effets de radiation ou de conduction, enfin on a tenu compte des phénomènes de pression thermique moléculaire (voir § 7). Les appareils permirent de s'assurer que la tension de vapeur se rapporte à une substance pure et par conséquent ne change pas lorsqu'on condense des quantités différentes de vapeur. L'étude comparée de ces thermomètres avec le thermomètre à hydrogène et le thermomètre à hélium, en même temps qu'elle fournit des données de haute valeur sur les tensions de vapeur entrera dans le plan général développé au § 6. La détermination des tensions de vapeur de l'oxygène, qui faisait partie de l'exécution de ce projet à Leyde, a déjà été publié et les données sur les tensions de vapeur de l'hydrogène qu'on y a obtenu plus tard le seront bientôt.

---

[1] Il semble pourtant que White, Phys. Review, June 1913 ait obtenu des fils de constantan sans forces vagabondes.

Il serait d'un grand intérêt de reprendre l'étude des thermomètres auxiliaires [1]), combinée avec celle du thermomètre à gaz d'après le plan dont nous venons de parler, en y apportant les perfectionnements que permettent d'y introduire les progrès faits depuis dans la mesure des résistances des forces électromotrices, dans l'uniformisation des températures dans les bains des cryostats, dans l'admissibilité des plus grandes dimensions pour le volume des thermomètres, dans la manière dont on pourrait déterminer l'expansion du verre, etc.

§ 13. **Thermomètres à résistance.** Nous avons encore à considérer en particulier les thermomètres à résistance, qui occupent la place prédominante parmi les thermomètres auxiliaires, si ce n'était que par l'importance du thermomètre à résistance de platine. Cet instrument a servi dans les travaux de MM. Olszewski et Dewar qui ont conduit à la conquête du domaine des très basses températures, il occupe une première place dans la thermométrie des hautes températures par les travaux de M. Callendar.

Un grand nombre de recherches ont porté sur l'application de la variation de la résistance du platine à la thermométrie des basses températures. Elles ont montré que cette propriété ne peut avoir pour la mesure des basses températures l'importance qu'elle a pour la mesure de celles au dessus de 0° C. Tandis que la formule quadratique de Callendar s'applique très bien dans ce domaine jusqu'à de très hautes températures, l'allure du coëfficient de température de la résistance du platine change aux basses températures; d'après les expériences fondamentales de Dewar sur la résistance des métaux, ce coëfficient devient d'abord constant pour diminuer fortement lorsqu'on descend aux températures de l'hydrogène liquide. Ces résultats ont été confirmés par la comparaison du thermomètre à résistance de platine avec le thermomètre à gaz faite à Leyde [1]), comparaison qui rentrait dans le travail d'ensemble sur l'échelle des basses températures, qu'on y avait entrepris de la manière esquissée au § 12 de ce rapport. Les observations couvrent non seulement les températures au dessus de — 193° C., auxquelles se bornent les autres recherches thermométriques récentes [2]), mais un grand nombre de températures plus basses, qui descendent jusqu'au point de solidification de l'hydrogène. Les résultats mettent bien en évidence qu'il faut pour chaque thermomètre une calibration spéciale, obtenue par la comparaison à un grand nombre de points avec le thermomètre à gaz, lorsqu'on veut arriver à une mesure précise de la température. Cet inconvénient n'enlève rien aux qualités précieuses du thermomètre de platine, que celui-ci partage avec le thermomètre d'or. C'est l'avantage de n'être pas attaqué par des agents chimiques et d'être invariable à un très haut degré. La résistance des thermomètres à platine (et des thermomètres à or) à 0° C. ne subit aucune variation appréciable après un usage de plusieurs années à des températures comprenants toute l'échelle des basses températures, lorsqu'on prend soin que le fil puisse librement se dilater ou se contracter afin d'éviter des tensions mécaniques. Cette propriété rend le thermomètre à platine comme celui à or extrêmement approprié pour indiquer avec une grande précision qu'une température déterminée est reproduite exactement. Aussi, dans les travaux de Leyde on a employé ces thermomètres de préference de cette manière, de sorte qu'il ne s'agit que de passer par des interpolations aux températures du thermomètre à gaz dans le voisinage immédiat des points de calibration.

---

[1]) Comme thermomètres auxiliaires on peut encore mentionner les thermomètres à liquide difficilement congelable, dont les thermomètres à pentane technique (mélange de quelques corps) introduits par Kohlrausch viennent le plus en vue Mais ils ne sont que d'un usage restreint et ne s'appliquent que dans le domaine supérieur des basses températures.

---

[1]) Kamerlingh Onnes et Clay, Leiden Comm n⁰. 95*c* (1906) 99*b* (1907); Kamerlingh Onnes, Braak et Clay, Leiden Comm. n⁰. 101*a* (1907).

[2]) Voir le travail de M. Henning, Ann. d. Phys. und Chem. 1913, qui confirment celles de M.M. Kamerlingh Onnes et Clay.

Les recherches ultérieures sur la résistance des métaux aux températures de l'hélium liquide ont montré que celle du platine devient indépendante de la température. Il est donc évident que le thermomètre à résistance de platine n'est pas applicable à tout le domaine des basses températures. Les thermomètres à résistance d'autres métaux ne le sont pas non plus. Dans le domaine de l'hélium liquide l'or se comporte comme le platine; la résistance du mercure s'annule pratiquement un peu au dessous du point d'ébullition de l'hélium, la variation de celle de l'étain ne permet que de descendre un peu plus bas; mais la résistance de ce métal disparaît aussi, la résistance du plomb devient déjà zéro à une température au dessus du point d'ébullition de l'hélium (probablement à 6° K.) [1]; la résistance d'autres métaux devient constante et s'annulerait probablement si l'on pouvait obtenir ces corps dans un état de plus grande pureté. Fort heureusement l'on peut faire usage pour le domaine de l'hélium liquide d'un alliage dont la résistance dans le domaine supérieur des basses températures est presque invariable. Dans un travail du laboratoire de Leyde qui sera publié bientôt, il est démontré que la résistance de la manganine commence à changer assez aux températures de l'hydrogène liquide pour que l'on peut en profiter pour la mesure des températures, cette variation continue aux températures de l'hélium liquide. Quoique la résistance ne change que d'une fraction très petite, la grande valeur absolue de cette résistance permet de faire des déterminations assez précises.

En traitant de la comparaison des thermomètres à résistance avec le thermomètre à gaz, au § 12, nous avons déjà mentionné que les formules qui donnent la résistance en fonction de la température pour un thermomètre à résistance à platine et à or ne s'appliquent rigoureusement qu'au thermomètre même pour lequel elles ont été trouvées. En effet les différences entre des thermomètres à résistance du même métal, trouvées par des auteurs différents, sont très considérables. La comparaison de plusieurs thermomètres à résistance d'or très pur [2]) dont le métal était analysé avant et après les expériences, a montré que ces divergences sont causées en premier lieu par des impuretés et peuvent être mises en relation avec la résistance additive introduite par MATTHIESEN. D'après MATTHIESEN les métaux se classent en deux groupes en ce qui concerne la résistance de leurs alliages. Dans le premier, auquel appartiennent p. e. le plomb et l'étain la conductibilité se calcule d'après la loi des mélanges et leur coëfficient de température est le même que pour les métaux purs.

---

[1]) KAMERLINGH ONNES, Leiden Comm. n°. 133.

[2]) KAMERLINGH ONNES et CLAY, Leiden Comm. n°. 99*c*.

Les métaux du second groupe, auquel appartiennent les métaux thermométriques par excellence, le platine et l'or, lorsqu'on les allie avec un des métaux du même groupe ou du premier subissent une augmentation de résistance qui varie peu avec la température. Il suffit qu'une légère quantité s'y dissolve pour donner une augmentation considérable de la résistance, proportionelle à la quantité dissoute. Cette résistance additive étant peu variable avec la température, il peut arriver que la résistance d'un thermomètre à résistance d'or aux basses températures de l'hydrogène liquide dépende en majeure partie de ses impuretés. Il en est de même des thermomètres à platine. La marche de tous deux comme c'est le cas pour tous les métaux de ce groupe ne peut pas être representée par le même formule et les divergences de deux thermomètres différents du même métal se montreront, autant plus qu'on descend plus bas sur l'échelle des températures.

Par contre les indications des thermomètres à resistance des métaux du premier groupe peuvent être employés une fois que la variation de la résistance du métal avec la température a été déterminée; M. Nernst a pu employer le thermomètre à résistance de plomb en faisant usage de la détermination de la variation de la resistance de ce métal faite à Leyde [1]). On peut considérer les thermomètres de plomb et d'étain comme reproduisibles lorsqu'on n'a pas en vue une haute précision. Nous reviendrons encore sur les causes qui les mettent alors en défaut.

La circonstance que la résistance additive, lorsqu'on se borne à une précision pas trop grande et à un intervalle relativement restreint, peut être considérée comme indépendante de la température, est très favorable pour pouvoir passer de la calibration d'un thermomètre à résistance à celle d'un autre du même métal par des déterminations à quelques points de répère seulement. C'est de cette manière que M. Nernst dans ses déterminations calorimétriques a mis en relation les températures déduites de son thermomètre à résistance de platine avec les résultats obtenus à Leyde [1]) sur la comparaison du thermomètre à resistance de platine avec le thermomètre à hydrogène et que M. Timmermans pour la détermination des points de solidification (voir

---

[1]) Kamerlingh Onnes et Clay. Voir note 1) pg. 24.

§ 10) a comparé la calibration de son thermomètre à platine avec les mêmes résultats.

M. Nernst a formulé une méthode basée sur l'invariabilité de la résistance additive pour établir la corrélation de thermomètres des métaux du second groupe, et M. Henning a approfondi la question pour le cas des thermomètres à platine entre 0° C. et — 195° C. Lorsqu'on se borne à ce domaine il suffit d'après Henning d'une détermination à 0° C., d'une à 100° C. et d'une autre à — 183° C. pour calibrer un thermomètre à résistance et pour déterminer la courbe de déviation d'une manière assez précise. Il est du plus grand intérêt que ces études qui pourront beaucoup contribuer à faciliter la thermométrie soient poursuivies. Cependant il ne faut pas perdre de vue que lorsqu'on envisage la question au point de vue de toute l'échelle thermométrique des basses températures, la résistance additive [1]) n'est plus une constante. Lorsque les impuretés sont de différente nature, la loi qui régit la dépendance de la résistance additive de la température sera différente aussi sans doute.

Enfin ce ne sont pas seulement les impuretés qui entrent en jeu. Le mode de traitement du métal joue aussi un rôle. Les dimensions plus ou moins grandes des cristaux dans le métal aussi bien que leur orientation semblent avoir sur le coëfficient de variation de la résistance avec la température une influence qu'il faudra encore approfondir. Enfin il se peut qu'il se forme, à différentes températures, des modifications allotropiques dans quelques métaux.

Des circonstances de l'ordre de celles que nous venons d'indiquer semblent intervenir dans les thermomètres à résistance de plomb et d'étain et rendent illusoire encore leur reproduction pour la thermométrie de précision, quoi qu'ils puissent servir dans plusieurs cas. Leurs points de zéro (résistance à 0° C.) sont variables et leurs indications incertaines quand on a en vue des mesures précises. Tandis qu'en chauffant un fil d'or après l'étirage on améliore sa conductibilité et son coëfficient de température, il faut éviter de chauffer un fil d'étain. Tout cela doit encore être éclairci par des études de métallographie. L'étude du thermomètre à mercure solide où l'on est sûr de la pureté, mais où il n'est pas encore certain que de telles divergences ne se produisent souffre de ce que, à chaque solidification on obtient une autre résistance du fil au point de fusion. Mais elle est poursuivie au laboratoire de Leyde, comme pouvant donner (par l'élimination certaine d'une des causes) de la lumière sur les divergences dont nous venons de parler, à côté de l'examen des thermomètres à résistance d'étain et de plomb. Ces métaux qui, comme le mercure, ont la propriété de devenir superconducteurs aux températures de l'hélium liquide et qu'on obtient donc probablement à un degré plus haut de pureté que les autres, offrent un intérêt particulier pour le domaine de températures entre les points de solidification de l'oxygène et d'ébullition d'hydrogène, où l'on peut attendre qu'ils permettront une interpolation presque linéaire.

---

[1]) Kamerlingh Onnes et Clay, Leiden Comm. n⁰. 99*c* pg. 20.

Nous sommes amenés ici à considérer de nouveau les thermomètres auxiliaires adaptés particulièrement à un domaine spécial de températures. Il semble en effet que c'est le point de vue dominant dont il faut les étudier. Toutes les considérations que nous avons presentées permettent d'espérer qu'on pourra tirer le plus de profit de procédés simples comme ceux de M. Nernst et de M. Henning, en se bornant chaque fois à des cas spéciaux et des domaines restreints. Les thermomètres auxiliaires prendront d'autant plus d'importance que l'échelle des basses températures sera mieux établie et qu'un plus grand nombre de points de répère de cette échelle sera déterminé avec grande précision. Obtenir celà est la question fondamentale pour notre commission.

Il est de bonne augure que, dans le domaine des températures comprises entre 0° C., et -- 195° C. les travaux thermométriques sur l'échelle des basses températures, qui un certain temps ont été étudiés systématiquement au laboratoire de Leyde seul, sont pris en main ailleurs aussi. Les problèmes qui se posent déjà pour la région supérieure des basses températures, pourront ainsi être étudiés de plusieurs points de vue. Le laboratoire de Leyde entretiendra, améliorera et augmentera l'outillage précieux énuméré au § 6, qui y a été établi dans le cours des années pour l'ensemble des recherches de précision dans le domaine entier de thermométrie des basses températures Sans abandonner le domaine supérieur, il pourra continuer de son côté à concentrer surtout ses forces sur le domaine des températures plus difficilement accessibles, que celles dont on dispose déjà régulièrement ailleurs. Nous avons donc le droit d'espérer que, par une division de travail et par une coopération heureuses, notre commission contribuera à donner une base solide à la thermométrie des basses températures.

PRESENTED AT
THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON - CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

PRESENTED BY

Prof. H. KAMERLINGH ONNES,
PRESIDENT OF THE SECTION.

III.

ON THE ARRANGEMENT OF EXPERIMENTS CONCERNING THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AMMONIA AND METHYL CHLORIDE

note presented to the

PREPARATORY COMMISSION FOR THE STUDY OF THE EASILY LIQUEFIABLED GASES,
composed of
Mssrs J. E. BUCKINGHAM (United States), H. C. DICKINSON (United States), C. DIETERICI (Germany), A. W. GRAY (United States), E. MATHIAS (France), J. P. KUENEN (Netherlands), H. KAMERLINGH ONNES (Netherlands), R. MOLLIER (Germany), SYDNEY YOUNG (England), S. W. STRATTON (United States), J. E. VERSCHAFFELT (Belgium),

BY H. KAMERLINGH ONNES.

§ 1. **Desirability of the research**. At congresses of refrigeration engineers have repeatedly directed attention to the desirability of new determinations of the thermodynamic properties of the liquefied gases in use in the refrigerating industry, especially of those of ammonia and of methyl chloride.

Handy forms of representation, permitting the adaptation of the data concerning the properties of these agents to immediate use in the rational construction of refrigerating plant, have been given by many authors, specially by MOLLIER, who has introduced his well known diagrams. The want of a sufficiently accurate experimental basis is keenly felt, when one comes to the calculation of the tables necessary for the construction of these graphs.

It is not long ago that even for the most important of industrial gases, steam, we were in the same condition. Accurate researches of recent years have given us a sound foundation of measurements. Amongst the easily liquefied gases, ammonia and methyl chloride especially are in a bad condition. For sulphurous acid and carbon dioxide there are many data, and for carbon dioxide it seems that we could arrive with these data at very satisfactory graphs by introducing in the calculation of the graphs the improved equation of state, that has been deduced from AMAGAT's very accurate observations by the method of polynomes [1]. For ammonia an attempt to determine the necessary constants has been made, but as will be shown in the following note IV nearly half of the best table we possess has been obtained by extrapolation. For the other gas, methyl chloride, as is explained also in note IV, we have hardly any data.

§ 2. **Limitation of the research.** It seemed to me that a very urgently needed improvement could be brought about in the physical basis of refrigerating industry if a research was made, completing for ammonia and methyl chloride the existing data as far as they may be considered as being of sufficient accuracy for the construction of the heat diagram at a precision of $^1/_2$ percent and of the isothermals with an accuracy of $^1/_5$ percent, with data assuring the same accuracy over the whole range of the ordinary use of these gases in refrigerating industry. We would then get a reliable basis for construction of plant to this accuracy, and at the same time a good directive for our preparatory commission when it comes to consider the problem of determining the thermo-dynamic properties of these gases over a wider range or with a greater degree of accuracy, i. e. giving over the whole range an accuracy of the heat-diagram equal to that of steam. Mr. G. HOLST has undertaken the research on the lines we have just formulated. In § 4 we shall see that this work could be arranged in such a way that as regards the thermal properties of superheated vapours, the final precision equal to that of the diagram of steam could be arrived at at once, because these properties could be determined for the range of the experiments with sufficient accuracy, even if the high precision of the diagram of steam is accepted as standard of precision. We have done our best to arrange the experiments in such a way, that what was the most urgent would be completed first. We have therefore abstained from the very low temperatures which in the future will be more and more required in chemical industries. We have accepted — 40° C. as the lower limit of temperature. As regards the higher limit of temperature it can for the saturated vapour be taken at + 40° C. For superheated vapours this limit must be put much higher, since superheating is applied in many cases in practice, but if we take + 100° C. as upper limit we may consider that we have done all that is wanted. Pressures are taken for ammonia from 1.5 to 15 atmospheres, for m·thyl chloride from 1 to 8 atmospheres.

---

[1] H. KAMERLINGH ONNES, Communications from the Physical Laboratory at Leiden, N°. 74.

§ 3. **The discussion of the existing data**[1]. In the centre of this discussion stands the theorem of corresponding states and the small deviations of the substances under consideration from this law are made the subject of research. Use is made in the calculations of the general mean empirical equation of state[2], the reduced equation of state so to speak of a fictitious substance, being for this domain of reduced states approximately the mean of the reduced equations of ether and isopentane.

For the superheated vapours use is made of the development of the mean reduced equation in a polynome of powers of the reduced density with temperature functions, named virial coëfficients, as coëfficients, which are again developed in polynomial form of powers of reduced temperature. The deviations between these coëfficients and the slightly differing corresponding coëfficients of the substance under consideration are discussed. In the case of the liquid densities, as the diameter of the fictitious substance has not yet been exactly calculated, use is made of its being almost equal to the mean of isopentane and ether and the reduced diameters of ammonia and methyl chloride are therefore compared directly with that of isopentane and ether, as is are explained by Mr. Holst in note IV.

The method of the mean reduced equation of state proved in these calculations again to be a very handy means of discussing different experimental data relating to the same property of a substance, which depends upon two independent variables.

---

[1] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. n°. 71, 74.

[2] When sending this note to press I received a paper by Goodenough and Mosher on the properties of saturated and superheated ammonia vapour, where another thorough and careful discussion of the existing data for ammonia — as to vapour pressure by comparison with water — is given and where the tables and graphs for this agent are calculated on the basis of the existing data. The authors in the introduction to their comprehensive work point out that the completion of the experimental work is desirable and that the tabular values given are not to be considered as final.

The discussion of the different observations on vapour pressures was made directly without the intermediary of the law of corresponding states, as here only one independent variable comes into play.

There were not sufficient data to allow a discussion of the specific heats with the aid of the relation, that binds the specific heat of the liquid to that of the vapour and allows the calculation of the one from the other when the equation of state is known.

A test of the reliability of the data of different kinds was obtained by calculating the latent heat of vaporisation from the observed vapour tensions and the equation of state by the formula of CLAPEYRON, and comparing it to the experimental value.

§ 4. **The experimental appliances**. In the Leyden laboratory we had at our disposal appliances particularly appropriate to be immediately adopted in the projected work.

In the first place we had the absolute manometer giving the pressure by direct reading of mercury columns ¹) up to much higher pressures than were wanted with an accuracy of one in ten thousand throughout the whole range.

Piëzometers ²) had been constructed for determining precise isothermals and the arrangement and improvement of thermostats and cryostats (also with a view to equal distribution of temperature throughout the bath, and to invariability of temperature) is in regular progress for years. One of the standard hydrogen thermometers which had been used of late years in all the low thermometry work of the laboratory could give fundamental reference for thermometry The helium thermometer was just being compared to the hydrogen thermometer, together with the auxiliary standard platinum thermometer, giving additional certainty as to the temperature determinations ³). All these appliances and the methods involved in them had been put to the test in a number of researches in which the extremely high

---

¹) H. KAMERLINGH ONNES, Leiden Comm. N⁰. 44.

²) „ „ „ „ N⁰. 40.

³) A paper on this subject by KAMERLINGH ONNES and HOLST will be published before long.

precision of one or two in ten thousand was aimed at. In fact for theoretical reasons [1]),. the work on the equation of state in the laboratory had been directed to the exploration of the domain where two or three virial-coëfficients come especially into account to represent the equation of state. The domain of the research on ammonia and methyl chloride as limited above, where three virial-coëfficients including the first given by the gas-laws are sufficient to give the equation of state with the precision obtained for steam (see § 5), falls entirely in this larger domain of reduced state, which the Leyden researches have in view.

Disposing of all the appliances which had been arranged for this work, one could, as far as regards the equation of state of the superheated vapours, do the new undertaken work with the precision of one in a thousand at least. In this part of the work Mr. Holst was able therefore to attain instead of the accuracy of half a percent, that was accepted for the provisional survey of the heat diagram throughout the whole range, the precision that is to be regarded as proposed in § 2 as the standard for the final work on it in the program of our commission, viz. that of the heat diagram of steam

The virial coëfficients in the equation of state in polynomial form are obtained from the determination of isothermals in piëzometers for the temperatures above 16° C., when the determination of two coëfficients is wanted, and by the determination of pressure coëfficients in thermometers for the lower temperatures, where the experimental determination of one virial-coëfficient only is wanted (see § 5).

As regards vapour pressures, in constructing [2]) the apparatus for standardising the low temperatures, all circumstances influencing accuracy had been carefully studied.

For the determinations of specific heats the ordinary apparatus could be applied.

§ 5. **The new experimental data wanted.** As the values of the different terms of the equation of state in the form of a polynome of the superheated vapour are approximately known (as such of the fictitious substance), it can be calculated how many terms come into consideration to determine the equation of state with a given precision

In this way we can find how to distribute the observations that we have to make so as to get the greatest profit from them and which and how many observations we have to make to obtain a given accuracy over a given domain. Mr. HOLST has effected these calculations in note IV.

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Suppl Leiden Comm. N⁰. 9, p. 19.

[2]) Kamerlingh Onnes and Braak, Leiden Comm. N⁰. 107*a*.

For the specific heat use can be made of the determinations of DIETERICI between 0° and 70° C. of which the accuracy may be put at 1 °/₀, corresponding to an accuracy of 0,25 °/₀ in the latent heat of vaporization.

Taking all together the calculations of Mr. HOLST (see note IV) lead to the conclusion that the precision we accepted for the whole work can be attained, when the following determinations are made:

for *ammonia*,

1) four isothermals, at the temperatures 16° C., 20° C, 40° C, 100° C., to calculate the two virial-coëfficients wanted (second and third one),
2) two determinations of pressure-coëfficients down to — 20° C. and down to — 40° C, to calculate the second virial-coëfficient in this region,
3) vapour pressures below 0° C ,
4) specific heats of liquid below 0° C., at — 20° C and at — 40° C.;

for *methyl chloride*,

1) one isothermal at nearly 20° C. to get certainty concerning the third virial-coëfficient,
2) one pressure coëfficient to determine the second virial-coëfficient at 40° C.,
3) vapour pressures over the whole range of temperature, — 40° C. till + 40° C.,
4) specific heats of liquid over the whole range of temperature, — 40° C. till + 40° C.,
5) specific heats of gas at 0° C., 40° C. and 100° C.

Note V of Mr. HOLST gives these data.

Because the range of the work was limited in the way explained in § 2 and because we were able to avail ourselves of the advantages pointed out in § 4, it is possible to present these results to the preparatory commission at the time of the Chicago Congress.

Diagrams, constructed with the data, will be published in a later note to be submitted to the Preparatory Commission.

PRESENTED AT
THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON - CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

PRESENTED BY

Prof. H. KAMERLINGH ONNES,
PRESIDENT OF THE SECTION.

IV.

DISCUSSION OF EARLIER MEASUREMENTS OF THE THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF AMMONIA AND METHYL CHLORIDE

note presented to the

PREPARATORY COMMISSION FOR THE STUDY OF THE EASILY LIQUEFIABLE GASES,

BY G. HOLST.

§ 1. *Method.*

The thermal properties of a gas can be calculated if its thermal equation of state is known. MAXWELL has furnished a method for finding the properties of the saturated vapour, from which the heat of vaporisation can be calculated with CLAPEYRON's formula.

The second law of thermodynamics gives a means for determining the variation of the specific heat along an isothermal from the equation of state, consequently all the caloric properties as the specific heat of the liquid under the pressure of the saturated vapour can be derived from the specific heat of the gas. Therefore all the thermodynamical properties can be calculated, if the equation of state and the specific heat in one point on each isothermal are known.

Although this method is the most general one, as it permits us to compare all the different measurements of a gas, it is however too complicated for our purpose. We shall therefore divide the problem into a few more simple ones. We shall try to find an equation, representing the gaseous state as closely as possible and shall study the vapour pressures, liquid density and the specific heat of vapour and liquid separately.

§ 2. *The mean reduced equation of state.*

As soon as we know a form of the equation of state, which can represent the behaviour of a gas, we can use all density determinations, measurements of pressure coefficients, coefficients of expansion etc., for calculating the coefficients of the equation. A thorough investigation by H. KAMERLINGH ONNES pointed out, that the observations on hydrogen, oxygen, nitrogen, ether and isopentane can be represented throughout a very large range of reduced pressures and temperatures by a reduced equation of state of the form:

$$\frac{\mathfrak{p}\,\mathfrak{v}}{K_4} = \mathfrak{t}\left\{1 + \mathfrak{B}\frac{K_4}{\mathfrak{v}} + \mathfrak{C}\frac{K_4{}^2}{\mathfrak{v}^2} + \mathfrak{D}\frac{K_4{}^4}{\mathfrak{v}^4} + \mathfrak{E}\frac{K_4{}^6}{\mathfrak{v}^6} + \mathfrak{F}\frac{K_4{}^8}{\mathfrak{v}^8}\right\}, \qquad (1)$$

where $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{v}$ and $\mathfrak{t}$ are the reduced pressure, the reduced volume and the reduced temperature,

$$K_4 = \frac{RT_k}{p_k\,v_k}\,. \qquad (2)$$

R being the gas constant, and T_k, p_k, v_k the critical absolute temperature, the critical pressure and the critical volume of the molecular quantity.

The virial coefficients $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{F}$ are functions of the reduced temperature of the form:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{b}_1 + \frac{\mathfrak{b}_2}{\mathfrak{t}} + \frac{\mathfrak{b}_3}{\mathfrak{t}^2} + \frac{\mathfrak{b}_4}{\mathfrak{t}^4} + \frac{\mathfrak{b}_5}{\mathfrak{t}^6}\,. \qquad (3)$$

The constant K_4 is introduced with the idea of eliminating the critical volume from the formula, this constant being rather uncertain in most cases.

The value of the coefficients for the mean equation of state of these five gases is given in the following table.

TABLE I.

	1	2	3	4	5
$10^3\ \mathfrak{b}$	117,796	— 228,038	— 172,891	— 72,765	— 3,1718
$10^4\ \mathfrak{c}$	135,580	— 135,788	295,908	160,949	51,1090
$10^5\ \mathfrak{d}$	66,0235	— 19,9678	— 137,1572	55,8508	— 27,1218
$10^7\ \mathfrak{e}$	— 179,9908	648,5830	— 490,6830	97,9402	4,58195
$10^9\ \mathfrak{f}$	142,3482	— 547,2487	508,5362	— 127,7356	12,21046

These figures were obtained by calculating the individual reduced virial coefficients for every isothermal of each the gases, arranging them according to reduced temperatures and calculating a smoothed formula representing them as a function of reduced temperature.

This equation gives a very good approximation for many gases throughout a large range of temperatures and pressures, so that we can expect it will do as well for our gases.

The following table will greatly facilitate the use of this equation.

TABLE II.

t	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{D}$	$\mathfrak{E}$	$\mathfrak{F}$
0,500	— 2,397079	0,689378	— 0,0136472	$0{,}0_{3}101473$	— $0{,}0_{5}18030$
0,525	— 2,053138	0,551001	— 0,0102974	$0{,}0_{4}78318$	— $0{,}0_{6}15326$
0,550	— 1,778132	0,447215	— $0{,}0_{2}793153$	$0{,}0_{4}61300$	— $0{,}0_{6}12634$
0,575	— 1,555130	0,368093	— $0{,}0_{2}623051$	$0{,}0_{4}48661$	— $0{,}0_{6}10197$
0,600	— 1,371963	0,306858	— $0{,}0_{2}498617$	$0{,}0_{4}39189$	— $0{,}0_{7}8104$
0,650	— 1,091933	0,218584	— $0{,}0_{2}336067$	$0{,}0_{4}26587$	— $0{,}0_{7}4961$
0,700	— 0,890831	0,165025	— $0{,}0_{2}240330$	$0{,}0_{4}19203$	— $0{,}0_{7}2982$
0,800	— 0,627141	0,101610	— $0{,}0_{2}140352$	$0{,}0_{4}12064$	— $0{,}0_{7}1239$
0,900	— 0,465897	0,069150	— $0{,}0_{3}91400$	$0{,}0_{5}9278$	— $0{,}0_{8}959$
1,000	— 0,359070	0,050776	— $0{,}0_{3}62372$	$0{,}0_{5}8043$	— $0{,}0_{7}1189$
1,100	— 0,283885	0,039547	— $0{,}0_{3}42644$	$0{,}0_{5}7359$	— $0{,}0_{7}1523$
1,200	— 0,228452	0,032265	— $0{,}0_{3}28013$	$0{,}0_{5}6852$	— $0{,}0_{7}1805$

The discussion of the properties of a gas by means of the reduced equation of state requires a knowledge of the critical data.

Following are the results of many careful determinations of these constants the critical pressure p_k being expressed in international atmospheres [1]) of 76 cM. mercury and the critical temperature t_k in degrees on the international centigrade scale:

TABLE III.

AMMONIA.	p_k	t_k
J. Dewar	115.0	130°.0
C. Vincent and J. Chappuis [1]). .	113	131.0
M. Centnerszwer [1])	—	132.53
A. Jaquerod	109.6	132.3
F. E. C. Scheffer	111.3	132.10
E. Cardoso and Miss A. Giltay .	112.30	132.90
METHYL CHLORIDE.		
C Vincent and J. Chappuis [1]). .	73	141°.5
J. P. Kuenen.	65.38	143.0
C. H. Brinkman	65.93	143.12
M. Centnerszwer [2])	—	143.0
G. Baume	65.85	143.2

---

[1]) For the exact definition of these unities see H. Kamerlingh Onnes and W. H. Keesom. Enc. der Math. Wiss. Comm. Leiden, Suppl. 23.

I have used the values of CARDOSO and Miss GILTAY for ammonia and those of BRINKMAN for methyl chloride.

Ammonia $t_k = 132°.90$ C. ($405°.99$ abs.) $p_k = 112.30$ atm.
Methyl chloride $t_k = 143°.12$ C. ($416.21°$ abs.) $p_k = 65.93$ atm.

A simple calculation shows that the terms with $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$ and $\mathfrak{F}$ can be neglected if the pressure does not exceed about 40 atmospheres for ammonia and 25 for methyl chloride.

Consequently it will be possible to represent the behaviour of our two gases by a simple equation with two constants.

$$\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{v}}{K_4} = \mathfrak{t} \left\{ 1 + \mathfrak{B} \frac{K_4}{\mathfrak{v}} + \mathfrak{C} \frac{K_4{}^2}{\mathfrak{v}^2} \right\} .$$

It will now be of advantage to replace the reduced equation of state by the ordinary one, in which the unit of volume is the theoretical normal volume of the molecular quantity, i. e. the volume, which a grammolecule of the gas would occupy at 0° after a compression from the perfect gas state to 1 atmosphere and BOYLE's law holding.

This latter unit has the advantage of containing the same number of molecules for all gases; the theoretical normal volume of one grammolecule is always 22,412 Liter. We have then:

A. $$pv = RT \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right\},$$

where

$$B = \frac{RT_k}{p_k} \mathfrak{B} \qquad C = \frac{R^2 T^2{}_k}{p^2{}_k} \mathfrak{C}. \qquad R = \frac{1}{273.09}$$

If our two gases behaved according to the mean equation of state the values of B and C for different temperatures would be:

TABLE IV.

t	$B \cdot 10^4$ NH_3	$C \cdot 10^6$ NH_3	$B \cdot 10^4$ CH_3 Cl.	$C \cdot 10^6$ CH_3 Cl.
— 40°C	— 207	65.0	— 388	220
— 30	— 183	54.4	— 344	185
— 20	— 164	46.3	— 305	175
— 10	— 147	38.9	— 273	132
0	— 132	33.5	— 247	112
10	— 119	29.3	— 224	98,2
20	— 109	25.8	— 203	86,5
30	— 100	23.0	— 185	76,4
40	— 91	20.4	— 170	67,8
60	— 78	16.3	— 144	54,0
80	— 67	13.5	— 125	44.3
100	— 58	11.4	— 109	37,4

For saturated ammonia vapour the term with C will be about 0.4 % at 40° C., 0 07 % at 0° C. and 0.004 % at — 40° C. For methyl chloride it will be about one and a half time this amount.

In §§ 3 and 4 the real values of B and C are calculated from all the measurements I could find. A comparison of the real values with those from the mean equation will show which measurements can be used and which should be rejected.

An other advantage of our method is that we can say within which limits of pressure an equation with 2 constants may be used.

In many calculations we shall use the equation in a different form.

$$\textbf{B}.\quad pv = RT \left\{ 1 + \frac{p}{RT} B + \frac{C - B^2}{(RT)^2} p^2 + \frac{2B^3 - 3BC}{(RT)^3} p^3 \right\}$$

$$\textbf{C}.\quad \frac{1}{pv} \frac{\partial pv}{\partial p} = \frac{B}{RT} + \frac{2C - 3B^2}{(RT)^2} p$$

$$\textbf{D}.\quad \frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} - 1 = \frac{B}{RT}(p_1 - p_2) - \frac{B^2}{(RT)^2}(p_1 - p_2) \left\{ p_2 + \left(1 - \frac{C}{B^2}\right)(p_1 + p_2) \right\}.$$

In this place it must be remembered, that KAMERLINGH ONNES's investigation has shown that in the representation $pv = f\left(\frac{1}{v}\right)$ the term of the third degree can be neglected. This is no longer the case if we use the equation $pv = f(p)$. Throughout the range of pressures where an equation $pv = f\left(\frac{1}{v}\right)$ of the second degree can represent the observations, an equation $pv = f(p)$ of the third degree must be used

For example the term with p^3 for saturated ammonia vapour will be about 0,25 % at 40° C., 1 % at 60°, 2 % at 80° of pv as determined from the mean equation of state. An equation in p of the second degree may not be applied to pressures over about 20 atm. Consequently G. WOBSA's equation of state, the coefficients of which are deduced from measurements of the saturated vapour, will probably not be exact at temperatures over about 50° C.

§ 3. *Ammonia.*

PH. A. GUYE and A. PINTZA in Geneva and E. P. PERMAN and J. H. DAVIES have investigated the weight of 1 liter ammonia vapour at 0° C. and 1 atm.; they found 0,7708 and 0,7708 5 gram resp. In the following calculations the mean value 0,77083 gr. will be used.

A. Jacquerod and O. Scheuer measured the compressibility at 0°. Formula **D** enables us to calculate B from $1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$. If we use the value of C from the mean equation of state we find $B_0 = -0{,}0149$ and the theoretical normal volume of 1 gram equal to 1,3172 Liter.

This value differs 0,1 % from the value 1,3160 derived from the international atomic weights.

I prefer the experimental value as it gives better agreement at high temperatures.

Following is a list of compressibility determinations at other temperatures and the values of B calculated from them.

TABLE V.

	t	B
V. Regnault [1])	8°.1	— 0,0197
A. Leduc	16°	— 0,0122
Lord Rayleigh	10 3	— 0,0132
—	9 2	— 0,0128
—	9 6	— 0,0128
—	9.8	— 0,0125
A Jacquerod and . . .	11.91	— 0.0128
O. Scheuer	15.71	— 0,0124

These values of B, Regnault's value excepted, can be considered as very accurate.

Perman and Davies determined the volume of one gram of ammonia at — 20° C., 50° C., and 100° C. and 1 atm.

TABLE VI.

t	Liter pro gram	B	B'
— 20° C.	1,19575	— 0,0186	— 0.0177
50	1,5473	— 0083	— 0073
100	1,7964	— 0024	— 0010

The values B have been calculated from formula **A** using the experimentally found theoretical normal volume and B' using the value calculated from the atomic weights. In both cases C

was taken from the mean reduced equation. As B' is certainly much too small at higher temperatures, we are inclined to prefer the value 1,3172 gram pro Liter.

An other set of B values can be derived from **Perman** and **Davies** pressure coefficient determinations.

t	B
— 20	— 0,0225
20	— 0101
40	— 0082
60	— 0064
80	— 0059
98.1	— 0045

The agreement between both sets of B values is not very satisfactory, but for temperatures between 0 and 70° B can be estimated to within 10 %.

F. **Roth**'s isothermals between 30° and 183° are not sufficiently accurate. Only his isothermals at 29°.5 C. and 99°.6 C giving the values — 0,0105 and — 0,0039 for B can perhaps be of some use.

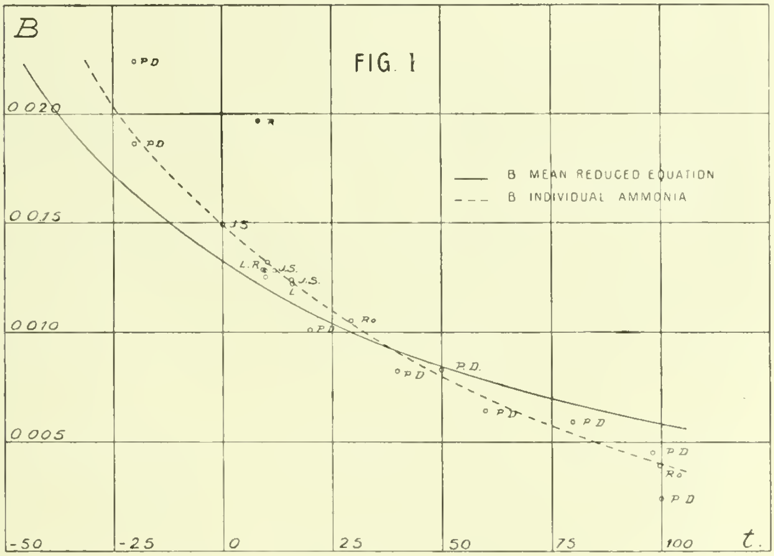

FIG. 1

C. **Dieterici** determined the specific volume of the saturated vapour. For vapour pressures lower than 40 atm. we can use his measurements in combination with the B values to calculate C as a function of temperature. But for temperatures over 20°, the B

values are not accurate enough to calculate C within about 50 °/₀.

Result:

It will be necessary to determine a few isothermals e. g. those of 20°, 40° and 100° in order to calculate B and C, at these temperatures. Below 0° where C playes practically no role a determination of B will be sufficient.

§ 4. *Methyl chloride.*

For temperatures above 70° C. we possess two complete sets of isothermals by J. P. Kuenen and by C H. Brinkman. The values of B derived from these investigations C being taken from the mean reduced equation of state are the following.

TABLE VII.

t	B_B	B_K
70° C.	— 0,0116	— 0,0131
85	— 0,0110	— 0,0121
100	— 0,0102	— 0,0110
115	— 0,0094	— 0,0098

We see that there is a small but systematic difference between the two series. The difference between the vapour pressures at the beginning and at the end of condensation indicates Brinkman's gas was the purer one, so that it will be of advantage to use his measurements.

A. Leduc, H. Kamerlingh Onnes and C. Zakrzewski, G. Baume determined the compressibility at 16° C., 20° C. and 0° C resp.

TABLE VIII.

	t	B
Leduc	16° C.	— 0,0206
K. O. and Z.	20	— 0,0185
Baume.	0	— 0,0212

Comparing these values with those derived from the mean equation of state, we see that Kuenen's and Leduc's B's nearly coincide with the B's from the equation, while all the others lay on a similar but shifted curve.

The latter can be considered to give the results for the purer gas.

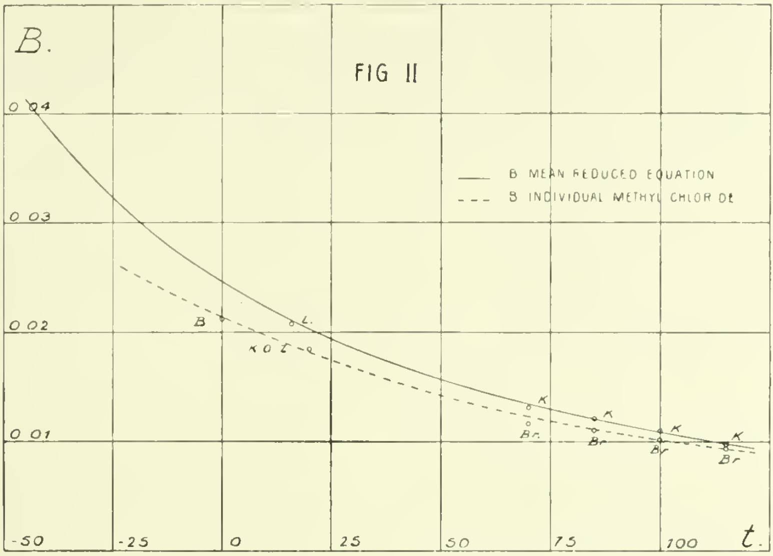
FIG II

Baume found the weight of one Liter methyl chloride at 0° and 1 atm. to be 2,3045 gram.

The theoretical normal volume of 1 gram calculated from this value and **Baume**'s compressibity determination is 0,44353 Liter. Calculated from the atomic weights it is 0,44393 Liter.

In further calculations **Baume**'s value 0,44353 will be used.

Result:

It will be necessary to determine one isothermal at about 20° in order to calculate C at this temperature. A determination of B at a few temperatures below 0° C. will complete the material wanted.

§ 5. *Liquid density.*

A good method for discussing the measurements of liquid densities as a function of temperature was pointed out by L. **Cailletet** and E. **Mathias** In the diagram for liquid and saturated vapour density as a function of temperature the mean value of the corresponding densities lies on a nearly straight line. If the law of corresponding states was valid, one single curve would represent the behaviour of all gases if we express the density and the temperature in terms of the critical quantities. In reality we get a series of curves envelopping eachother [1]) We will thus compare the measurements on ammonia and methyl chloride with W. Ramsay and S Young's accurate determinations of ether and Young's determinations of isopentane.

The critical density deduced from C Dieterici's measurements between 0° and 100° according to the law of the straight diameter is found to be $\rho_K = 0{,}238$.

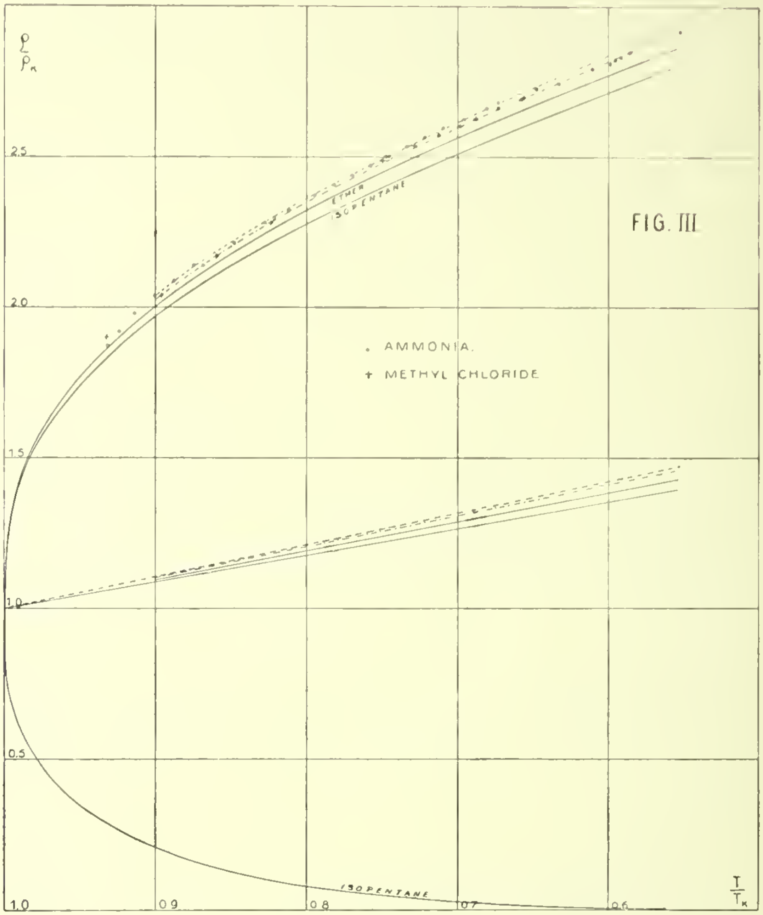

FIG. III

For methyl chloride I have used the value $\rho_K = 0{,}353$ Brinkman deduced from the rectilinear diameter. Centnerszwer [2]) found 0.370, Kuenen about 0.346 from direct observations.

---

[1]) E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes and C. A. Crommelin Leiden. Comm. N⁰. 131*a*.

With these values the reduced densities were calculated. For ammonia I used C. DIETERICI's measurements, for temperatures below 0° those of A. LANGE. For methyl chloride the results of C. H. BRINKMAN, J. P. KUENEN, and at the lower temperatures those of C. VINCENT and DELACHANAL were used.

It will be seen from the diagram that the observations of the several authors are found to agree rather good. LANGE's figures are all smaller than those of DIETERICI, but the slope of the curve is the same. A continuation of DIETERICI's curve will probably give more exact values. The curves for ammonia and methyl chloride are similar to those for ether and isopentane so that an extrapolation for the liquid density of methyl chloride from — 23 to — 40 cannot give rise to an error of more than about 1 %.

New determinations of liquid densities can be considered to be superfluous.

§ 6. *Vapour pressures.*

In order to compare the results of the investigations of different authors, I have calculated a van der Waals formula for the vapour of both gases

$$\log \frac{p}{p_k} = f\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$$

The value of f was deduced from V. REGNAULT's [2]) observations at 0 °C. and was found to be:

for ammonia: $f = 2,9284$

for methyl chloride: $f = 2,7124$

In the following calculations for ammonia I used the determinations of V. REGNAULT, A. BLÜMCKE, O. BRILL and J. H DAVIES. R. PICTET's fugures are probably taken from REGNAULT's table and are not the result of a new investigation.

TABLE IX.

t.	$p_{obs.}$	$p_{calc.}$	$p_{obs.} - p_{calc.}$
REGNAULT. — First Series.			
0.—	4.211	4.220	+ 0.001
— 18.03	2.007	2.078	— 0.071
— 16.79	2.125	2 188	— 0.063
— 16.58	2.145	2.207	— 0.062
— 13.09	2.500	2.547	— 0.047
— 12.15	2.607	2.646	— 0.039
+ 3.97	4.758	4 871	— 0.113
+ 4.72	5.016	5.003	+ 0.013
REGNAULT. — Second Series.			
— 30.96	1.103	1.171	— 0.068
— 31.37	1.084	1.149	— 0.065
— 31.48	1.073	1.143	— 0.070
— 27.36	1.325	1.382	— 0.057
— 27.47	1.320	1.375	— 0.055
— 22.71	1.637	1.700	— 0.063
— 22.60	1.647	1.708	— 0.061
— 18.37	1.998	2.048	— 0.050
— 18.35	1.991	2.050	— 0.059
— 10.42	2.789	2.835	— 0.046
— 10.52	2.808	2.824	— 0.016
0.—	4.216	4.220	— 0.004
0.—	4.220	4.220	0.—
+ 6.93	5 447	5.408	+ 0.039
7.32	5.526	5.482	+ 0.044
7.34	5.524	5.485	+ 0.039
8.45	5.749	5.701	+ 0.048
11.42	6.363	6.310	+ 0.053
13.52	7.020	6.771	+ 0.249
18.15	8.072	7.881	+ 0.191
19.29	8.420	8.175	+ 0.245
19.29	8.399	8.175	+ 0.224
25.35	10.100	9.887	+ 0.213
32.70	12 592	12.325	+ 0.267

$t.$	$p_{obs.}$	$p_{calc.}$	$p_{obs.} - p_{calc.}$
REGNAULT. — Third Series Open manometer.			
— 25.70	1.471	1.490	— 0.019
— 25.84	1.443	1.480	— 0.037
— 23.92	1.562	1.612	— 0.050
— 18.31	1.999	2.053	— 0.054
— 18.10	2.013	2.071	— 0.058
— 16.17	2.197	2.245	— 0.048
— 13.15	2.458	2.541	— 0.083
— 13.55	2.447	2.500	— 0.053
— 9.21	2.924	2.974	— 0 050
— 5.03	3.421	3.496	— 0.075
— 0.10	4.157	4.204	— 0.047
+ 6.24	5 216	5 279	— 0.063
REGNAULT. — Third Series. Closed manometer.			
9.98	5.987	6.009	— 0.022
14.38	6.976	6.967	+ 0.009
19.70	8.313	8.283	+ 0.030
30.49	11.583	11.548	+ 0.035
38.90	14.784	14.726	+ 0.059
48.93	19.303	19.353	— 0.050
55.47	22 808	22.922	— 0.114
64.35	28.447	28.541	— 0.094
73.32	35 218	35.211	+ 0.007
81.72	42.330	42.456	— 0.126
BLÜMCKE.			
— 18.5	1.91	2.04	— 0.13
0	4 22	4.22	0.
34.0	12.80	12.80	0.
63.5	28.04	27.96	+ 0.08
BRILL.			
— 50.7	0 407	0.429	— 0.022
— 46.2	0.531	0.548	— 0.017
— 45.0	0 575	0.584	— 0.009
— 41.5	0.687	0.700	— 0.013
— 39.8	0.748	0.763	— 0.015
— 38.2	0.803	0.827	— 0.024
— 33.0	1 001	1.064	— 0 063
DAVIES.			
— 49.8	0.392	0.451	— 0.059
— 41.0	0.699	0.718	— 0.019
— 30.0	1.141	1.225	— 0.084
— 20.0	1.833	1.911	— 0.078
— 15.0	2.271	2.356	— 0 085
— 10.0	2.824	2.883	— 0.059
— 5.0	3.443	3.500	— 0.057

If we plot log. p as a function of $\frac{1}{T}$, we see that there are systematic differences between the various series of determinations. At higher temperatures Regnault determined two series of vapour pressures, one with an open and one with a closed manometer.

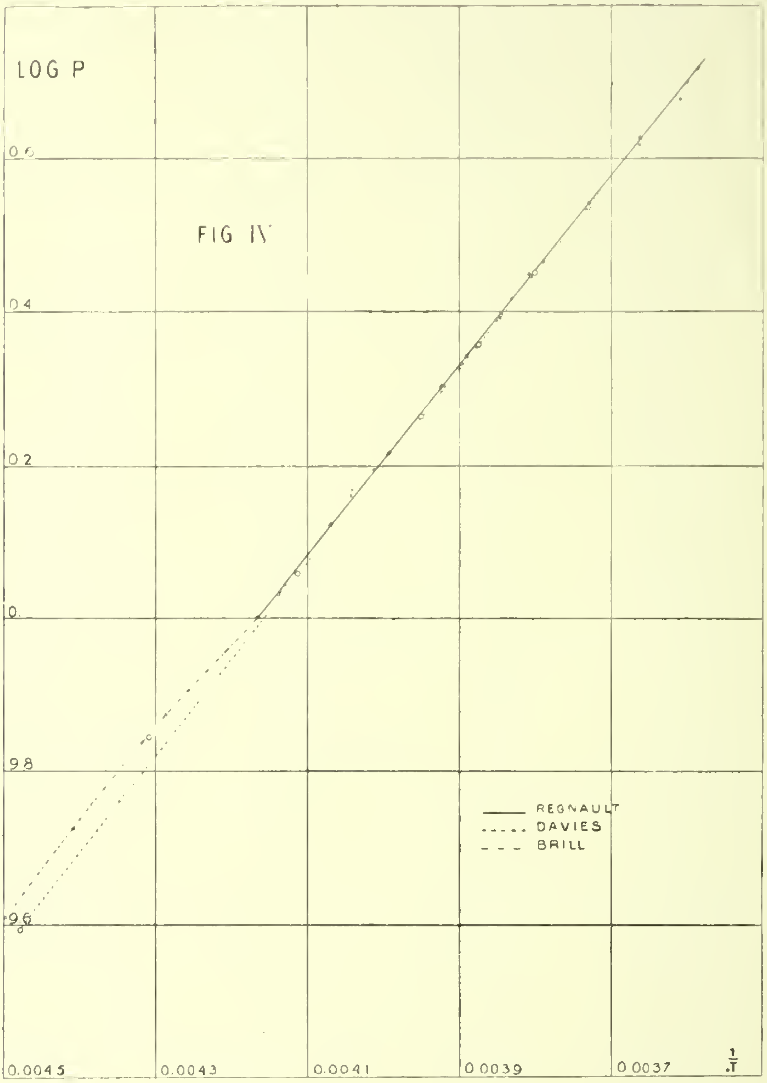
FIG IV

The values of p found with the open manometer are larger than those found with the closed one. Blümcke's results nearly coincide with Regnault's closed manometer measurements.

At lower temperatures we find a systematic difference between Regnault's and Davies observations. These differences can be explained by a thermometer error of 0,2 °C. I think we must prefer Regnaults results, as Davies pentane thermometer can not be considered to be as reliable as Regnaults air thermometer.

Below the boiling point of ammonia there is again a large difference between Brill's results and Davies lowest point

Davies point lies exactly upon the continuation of Davies curve above the boiling point. Brill's curve does not look very probable, the slope at the boiling point being much to small, but Davies point at —41 °C lies almost exacty on Brill's curve.

It will therefore be necessary to determine a few points at temperatures below 0 °C in order to establish the slope of the curve below the boiling point. A new investigation must be made at higher temperatures in order to decide between the two series of measurements of Regnault.

Vapour pressures of methyl chloride have been measured by V. Regnault [3]), C. Vincent and J. Chappuis [2]), J. P. Kuenen, C. H. Brinkman, Ch. M. A. Hartman, H. Kamerlingh Onnes and C. Zakrzewski. The results of their observations and the values calculated from van der Waals formula together with the differences between them are contained in the following table.

TABLE X

t.	$p_{obs.}$	$p_{calc.}$	$p_{calc.} - p_{obs.}$
Regnault.			
— 29.70	0.771	0.782	+ 0.011
— 26.77	0.873	0.888	+ 0.015
— 24.84	0.951	0.964	+ 0.013
— 22.95	1.033	1.043	+ 0.010
— 21.78	1.084	1.095	+ 0.011
— 19.51	1.188	1.201	+ 0.013
— 14.29	1.479	1.477	— 0.002
— 11.12	1.665	1.668	+ 0.003
— 8.02	1.867	1.873	+ 0.006
— 4.39	2.124	2.138	+ 0.014
0.—	2.498	2.498	— 0.—
4.56	2.942	2.921	— 0.021
10.78	3.609	3.586	— 0.023
16.59	4.288	4.308	+ 0.020
23.03	5.221	5.237	+ 0.016
30.53	6.659	6.505	— 0.154
34.80	7.439	7.825	— 0.114
Brinkman.			
70.12	16.84	17.46	+ 0.62
85.16	22.49	24.00	+ 1.51
100.02	31.44	32.04	+ 0.60
114.96	41.17	41.90	+ 0.73
130.82	53.15	54.51	+ 1.36
Kuenen.			
69.95	16.59	17.40	+ 0.81
84.95	22.20	23.90	+ 1.70
99.99	30.61	32.03	+ 1.42
115.02	40.46	41.95	+ 1.49
130.10	52.60	53.89	+ 1.29
Hartman.			
9.5	3.48	3.44	— 0.04
Kamerlingh Onnes and Zakrzewski			
— 25.0	0.959	0.957	— 0.002
— 37.4	0.562	0.552	— 0.010

I did not make use of Vincent and Chappuis' results, the differences between their observations and those of the other authors being several atmospheres in the neighbourhood of the critical point. Regnault employed a mercury thermometer, which had been standardised only at temperatures over 100 °C. An extrapolation would give a correction of about 0°,3 at – 30 °C. But as this correction is very uncertain, I have prefered to determine a new set of vapour pressures.

§ 7. *Heat of vaporisation.*

In his paper of 1871 V. Regnault[4]) published the results of 12 determinations of the heat of vaporisation of ammonia, saved from the ruins of his laboratory. He does not give the heat of vaporisation it self, but a quantity λ from which it can be calculated as soon as the specific heat of the liquid is known. Now that Dieterici has determined the specific heat, we can calculate the heat of vaporisation from Regnault's observations. The following table contains the figures given by Regnault and the results deduced from them.

TABLE XI.

t.	λ Regnault.	Corr.	λ Corr.
10.90	292.5	1.7	294.2
15.53	291.5	1.0	292.5
16.00	297.4	1.0	298.4
12.94	289.6	1.8	291.4
11.90	289.9	2.5	292.4
10.72	288.2	6.6	294.8
11.04	291.3	4.6	295.9
10.15	288.4	7.4	295.8
9.52	293.7	6.5	300.2
10.99	294.7	4.4	299.1
12.60	291.6	5.4	297.0
7.80	294.2	2.9	297.1

The accuracy of the experiments is not sufficient to determine λ as a function of temperature, but the mean value 295.7 cal. at 11.67° may be considered as very reliable.

Other direct determinations have been made by H. v. Strombeck[1]), E. C. Franklin and C. A. Kraus, T. Estreicher and A. Schnerr.

TABLE XII.

	$t.$	$\lambda.$
v. STROMBECK	17.°C.	296.5
FRANKLIN and KRAUS . . .	— 33°.4	341
ESTREICHER and SCHNERR . .	— 33°.4	321.3

Many authors have calculated the heat of vaporisation making use of CLAPEYRON's formula. We shall do the same after making a new experimental investigation of the equation of state and the vapour pressures at lower temperatures.

The heat of vaporisation of methyl chloride at 0° C. has been determined by J. CHAPPUIS in his ice calorimeter. He found $\lambda = 96{,}9$ calories. At other temperatures no observations have been made.

Here again we will use of CLAPEYRON's formula employing the results of our own measurements.

§ 8. *Specific heat of the liquid.*

A systematic investigation of the specific heat of liquid ammonia as a function of temperature was first made by C. DIETERICI and H. DREWES, between 0° and 70° C. Their experimental values can be represented within 1 °/₀ by the formula:

$$C_l = 1.118 + 0.00208\, t$$

The determinations by C. LUDEKING and J. E. STARR and L. A. ELLEAU and W. D. ENNIS gave much smaller values H. v. STROMBECK [2]) however found nearly the same as DIETERICI.

TABLE XIII.

	$t.$	$C.$
LUDEKING and STARR . . .	0 — 16	0.878
	26 — 46	0.894
ELLEAU and ENNIS	10	1.021
v. STROMBECK	33 — 62	1.229

At temperatures below 0° C. no observations have been made.

At these temperatures however the specific heat is very important so that a few determinations will be made in order to obtain an experimental basis for the calculation of the heat content of the liquid at lower temperatures.

As to the other gas, methyl chloride, I could not find any data so that a determination throughout the whole range of temperatures from —40° to 40° C. degrees will be necessary.

§ 9. *Specific heat of the vapour.*

The specific heat of ammonia vapour has recently been discussed by W. Nernst. Making use of some recent experiments of F. Voller, F. Keutel and himself and the earlier ones by V. Regnault [5]) and E. Wiedemann he found that all these observations can be represented by the following formula:

$$C^{\circ}_p = 0.506 + 0.000117\, t + 0.423 \frac{t^3}{10^9} \cdot$$

The greatest difference between calculated and observed values is less than 3%, so that this agreement may be considered rather satisfactory. Keutel discusses the results of the investigations of A. Cazin, A. Wüllner and P. A. Müller. Wüllners value agrees very well with the figures Nernst used in his calculation.

With the new equation of state we will derive new values of C_p from all these observations and see in how far the coefficients of Nernst's formula are influenced by the introduction of another relation between p, v and t.

A discussion of G. Wobsa's determination of the Joule-Kelvin effect will be undertaken after the investigation of a new equation of state and a recalculation of the specific heat.

For methyl chloride we have only two determinations of the ratio of the specific heats by P. A. Müller and J. W. Capstick.

Müller $\varkappa = 1.199$
Capstick $\varkappa = 1.219$.

The latter value may be considered the best of the two, but a new investigation of the specific heat as a function of temperature will be necessary if we want to calculate the properties of the saturated vapour.

§ 10. *Conclusions.*

As a result of our discussion we come to the conclusion that the following determinations will be necessary for the calculation of the thermal properties of ammonia:

1. At least three isothermals at temperatures between 20° and 100° C.
2. A determination of the pressure coefficient between 0° and —40° in order to obtain a value for B at low temperatures.
3. Vapour tensions at temperatures below 0° C. and at a few points at higher temperatures.
4. Specific heat of liquid ammonia between 0° and —40° C.

To arrive at the same result for methyl chloride it will be necessary to determine:

1. One isothermal at about 20° C.
2. The pressure coefficient between 0° and —40° C
3. A set of vapour tensions between —40° and 40° C.
4. The specific heat of liquid methyl chloride.
5. The specific heat of methyl chloride vapour.

BIBLIOGRAPHY.

Baume. G. Journ. de Chim. Phys. (6), 1, 1908.

Blümcke. A. Wied. Ann. (34), 18, 1888.

Brill. O. Ann. d. Phys. (21), 170, 1906.

Brinkman. C. H. Thesis, Amsterdam.

Cailletet L. and E. Mathias. Journ. de Phys. (5), 549, 1886.

Capstick. J. W. Proc. Roy. Soc. (54), 101, 1893.

Cardoso M. E. and Miss A. Giltay. Journ. de Chim. Phys. (10), 514, 1912.

Cazin. A. Ann. d. Chim. (56), 206, 1862.

Centnerszwer. M. 1. Zeitschr. Phys. Chem. (46), 456, 1903.

" " 2. " " " (49), 199, 1904.

Chappuis. J. Ann. Chim. Phys. (15), 498, 1888.

Davies. J. H. Proc. Roy. Soc. (78), 41, 1906.

Dewar. J. Phil. Mag. (18), 210, 1884.

Dieterici. C. Zeitschr. f. d. ges. Kälte Ind. (11), 21, 47, 1904.

Drewes. H. Thesis. Hannover.

Elleau. L. A. and W. D. Ennis. Journ. Frankl. Inst. (145), 189. 280, 1898.

Estreicher. T. and A. Schnerr. Bull. de l'Ac. de Cracovie, p. 345. 1910.

Franklin. C. and C. A. Kraus. Journ. Phys. Chem. (11), 553. 1907.

Guye. Ph. A. and A. Pintza. Mem. de la Soc. de Phys. de Geneve. (35), 572, 1905 –1907.

Hartman. Ch. M. A. Comm. Leiden. N°. 64.

Jacquerod. A. Ber. D. Ch. Ges. (39), 1451, 1906.

Jacquerod and O. Scheuer. Mem de la Soc. de Phys. de Genève. (35), 659, 1905—1907.

Kamerlingh Onnes. H. Comm. Leiden, N°. 71, 74, Suppl. 8, p. 6. Suppl. 19. p. 17.

Kamerlingh Onnes and W. H. Keesom. Enc. d. math. Wiss. Comm. Leiden. Suppl. 23.

Kamerlingh Onnes and C. Zakrzewski. Comm. Leiden. N°. 92.

Keutel. F. Thesis Berlin.

Kuenen. J. P. Arch. Neerl. (26), 354, 1898.

Lange. A. Zeitschr. f. d. ges. Kälte Ind. (5), 39, 1898.

Leduc. A. Recherches sur les gaz. 1898.

Lüdeking. C. and J. E. Starr. Phil. mag. (35), 393, 1893.

Müller. P. A. Ann. d. Phys. (18), 94, 1883.
Nernst. W. Zeitschr. f. Elektrochem. (17), 49, 1910.
Perman. E. P. and J. H. Davies. Proc Roy. Soc. (78), 28, 1906.
Pictet. R. Nouvelles machines frigoriques. 1885.
Ramsay. W. and S. Young Phil. Trans. (178), 57, 1887.
Rayleigh. Lord. Zeitschr. Phys. Chem. (52), 731, 1905.
Regnault. V. 1. Mem. de l'Ac. (26), 252, 1862.
„ 2. „ (26), 596, 1862.
„ 3. „ (26), 594, 1862.
„ 4. Ann. Chim. Phys. (24), 375, 1871.
„ 5. Mem de l'Ac. (26), 161, 1862.
Roth. F. Wied. Ann. (11), 1, 1880.
Scheffer. F. E. C. Zeitschr. Phys. Chem. (71), 694, 1910.
Strombeck. H. v. 1. Journ. Frankl. Inst. (131), 7, 1891.
„ 2. Journ. Frankl. Inst. (130), 467, 1890.
Vincent. C. and J. Chappuis. 1. Journ. de Phys. (5), 58, 1886.
„ „ „ 2. C R. (100), 1216, 1885.
Vincent. C. and Delachanal. Ann. Chim. Phys. (16), 427, 1879.
Voller. F. Thesis. Berlin.
Wiedemann. E Pogg. Ann. (157), 1. 1876.
Wobsa. G. Thesis Dresden.
Wüllner. A. Wied. Ann. (4), 321. 1878.
Young. S. Proc. Phys. Soc. London (13), 602, 1895.

PRESENTED AT
THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON - CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

PRESENTED BY

Prof. H. KAMERLINGH ONNES,
Président of the Section.

V.

NEW MEASUREMENTS OF THE THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF AMMONIA AND METHYL CHLORIDE.

Note presented to the

Preparatory commission for the study of the easily liquefiabled gases

by G. HOLST.

§ 1. *Preparation of the gases.*

A thorough study of the methods of preparing pure ammonia can be found in the work of Ph. A. Guye and of E. P. Perman and J H Davies. I used the same method. Ammonia vapour was passed through a hard glass tube containing red hot lime, through a concentrated solution of potassium hydroxide and dried by passing it over potassium hydroxide and barium oxide The ammonia was condensed in a glass tube in liquid air and a high vacuum was made with a Gaede mercury pump in order to free it from permanent gases. It was then distilled about six times over metallic sodium as indicated by G. Baume and Perrot, the sodium absorbing the last traces of moisture. After this the tube was pumped out again and the ammonia was ready for filling the apparatus.

A sample of C. H. Brinkman's methyl chloride was obtained through the kindness of Prof. P. Zeeman. It was prepared from pure methyl alcohol, which was saturated at 0° C. with hydrochloric acid and then heated to 80° C. in a closed glass tube. At this temperature the reaction takes place and the methyl chloride formed was condensed in small glass tubes after thoroughly washing through water and through a solution of phosphorus pentoxide in concentrated sulphuric acid.

The methyl chloride so prepared was distilled a few times and then used for filling the piezometers.

§ 2. *The isothermals.*

Two accurately calibrated piezometer-tubes were filled with ammonia. Before they were placed in the compression apparatus the volume at 1 atmosphere and 20° C. was determined. From this the theoretical normal volume of the quantity of gas in the tube can be calculated with formula A, the second virial coefficient being known with sufficient accuracy.

The pressures were read on H. KAMERLINGH ONNES's shortened open manometer. The 5 last tubes were detached from the rest. They allow us to read pressures up to 20 atmospheres with an accuracy of about one mm. mercury. The temperature of the water jacket round the piezometer tubes was kept constant by flowing water from a thermostat. For temperatures much higher and lower than that of the room the water was made to circulate and introduced into the heating bath again. For lower temperatures it was passed through a spiral, cooled in ice. The temperature 100° C. was obtained by heating a jacket filled with vaseline oil with steam. A special arrangement was made for cleaning the steam jacket from condensed water before each reading. The temperature was read on a standard thermometer divided in 1/50° C. and calibrated at the Reichsanstalt. A second thermometer was used for controlling the uniformity of temperature throughout the bath.

The constancy of the temperature was rather good: it never varied more than 1/40° C during a measurement.

The following table contains the results of my measurements.

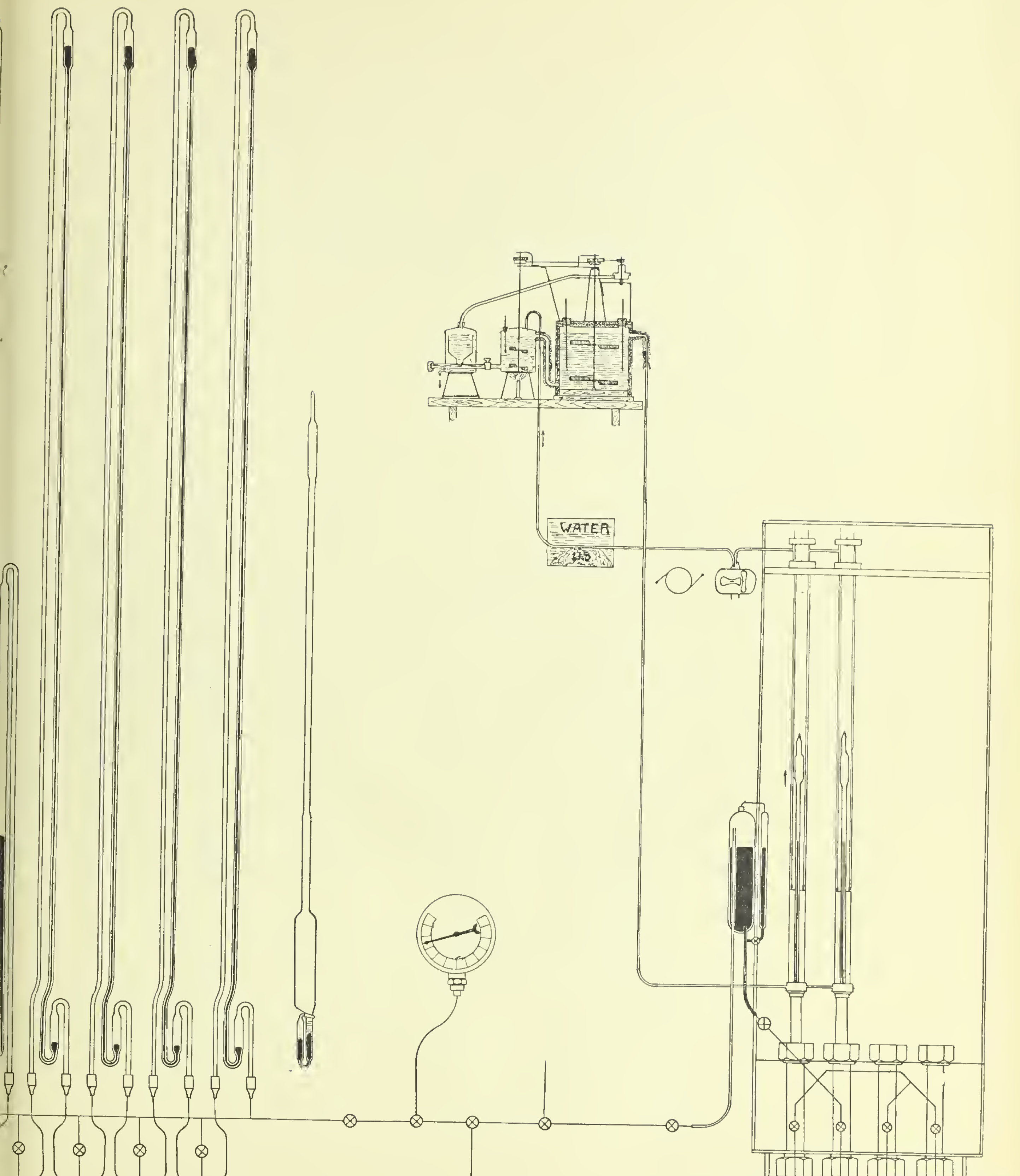

Fig. 1.

TABLE I.

Ammonia. Piezometer IA $V_{thn} = 157.91$ ccm.

t.	p.	v.	pv.	pv-RT.
24.08	3.783^{5}	0.27577	1.0434	— 0.0448
24.13	3.772^{3}	0.27674	1.0439	— 0.0445
24.18	6.599^{6}	0.15243	1.0060	— 0.0825
24.23	5.710^{8}	0.17844	1.0190	— 0.0697
19.59	3.619^{1}	0.28360	1.0264	— 0.0453
19.59	5.531^{5}	0.18067	0.9994	— 0.0723

Ammonia. Piezometer IIA $V_{thn} = 132.15$ ccm.

t.	p.	v.	pv.	pv-RT.
44.92	9.672^{7}	0.11126	1.0762	— 0.0883
45.03	13.400	0.076920	1.0307	— 0.1342
45.05	17.186	0.05662^{5}	0.9732	— 0.1918
100.18	10.177	0.12950^{5}	1.3179	— 0.0489
100.18	13.734	0.09396^{2}	1.2905	— 0.0763
100.18	21.170	0.05838^{1}	1.2359	— 0.1309

Methyl chloride. Piezometer IA $V_{thn} = 156.36$ ccm.

t.	p.	v.	pv.	pv-RT.
20.59	3.444^{2}	0.29235	1.0069	— 0.0685
20.58	3.965^{7}	0.25114	0.9959	— 0.0795
20.58	4.569^{2}	0.21533	0.9839	— 0.0915

In the diagram (fig. 2) $pv - RT$ is plotted as a function of $1/v$. It is remarkable, that for ammonia these curves are convex, while for the ordinary non-associating substances they are concave. For ammonia we obtain negative values of C. This will partly explain the difference between the theoretical normal volume found from the ordinary normal volume and a compressibility determination and the value calculated from the atomic weights. But more accurate measurements would be nessessary to settle this question.

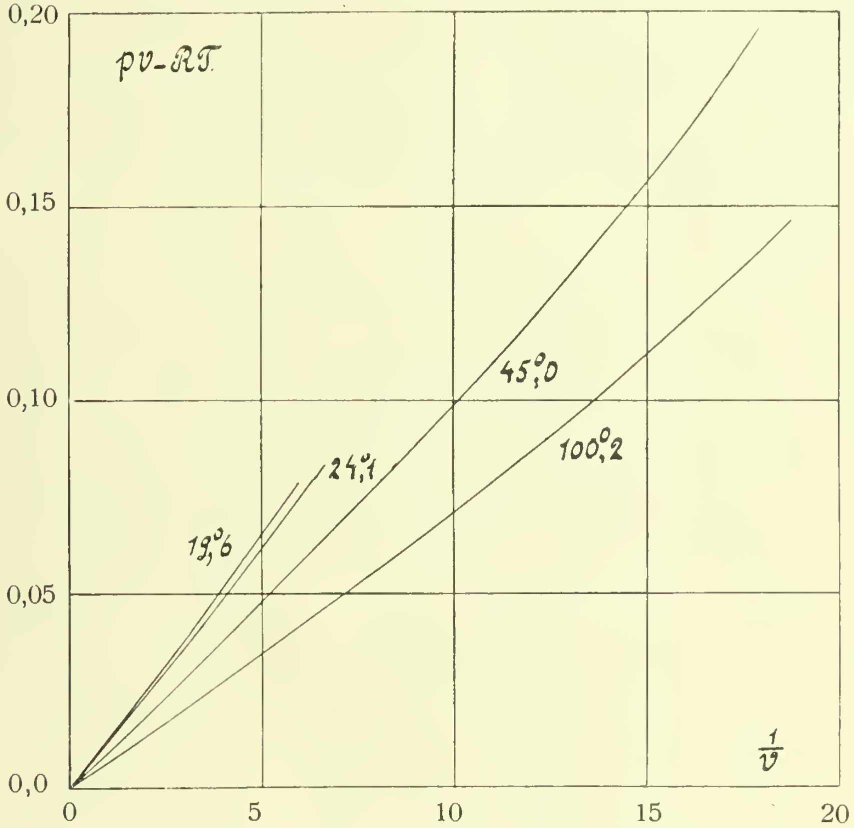

Fig 2.

§ 3. *Determination of the second virial coefficient below 0° C.*

As stated in § 2 Note IV the term with C is smaller than 1/1000 of pv at temperatures below 0° C. We therefore only want to know the second virial coefficient B. In order to determine this quantity a gasthermometer of constant volume was filled with ammonia. The gas could not come in contact with any material but glass and mercury. The pressure was read with a cathetometer.

The thermometer reservoir was placed in a cryostat filled with liquid methyl chloride, which also contained two platinum resistance thermometers, the apparatus for determining vapour pressures and a small pump for stirring.

The temperature was regulated by changing the pressure under which the bath of methyl chloride boiled It was kept constant during each measurement within 1/40° C. The resistance thermometers had been calibrated a month before with the hydrogen-helium differential gasthermometer of the laboratory. They could be read simultaniously using two differential galvanometers after KOHLRAUSCH's method. The accuracy of the temperature determination is about 1/50° C.

The following table contains the results of my measurements both on ammonia and methyl chloride. p is the pressure in mm. mercury, t the temperature, r the ratio between dead-space and thermometer reservoir.

TABLE II

Ammonia.			
t.	p.	r.	B.
0	—	—	—
23	—	—	—
45	—	—	—
Methyl chloride.			
0	31.648	0.0697	0.0212
— 22.42	29 207	0.0665	0.0291
— 39.28	27 240	0.0654	0.0410

B was calculated from the formula:

$$\sum \frac{v\,p}{T\left\{1 + B\,\rho\right\}} = \text{const.}$$

The values of B at 0° C. and at room-temperature were taken from the earlier measurements. ρ is the density expressed in the theoretical normal density.

§ 4. *The vapour pressures.*

I determined the vapour pressure of ammonia at about 19° and 45° C. in order to decide between Regnault's two series of observations. The apparatus was the same as I used for the determination of the isothermals.

$t = 19^\circ.58$ C. $p = 8.283$ atm.
$t = 45^\circ 05$ C. $p = 17.644$ atm.

These points lie almost exactly on the curve through Regnault's closed manometer readings. Regnault's values are somewhat too small, his correction for the deviations from Boyle's law for the air in his manometer being too large. I intend to recalculate these corrections making use of the more accurate determinations of the air isothermal by Amagat and Wroblewski.

Blümcke's observations also coincide remarkably well with Regnault's closed manometer measurements, so that I think the vapour pressures can be considered to be very reliable after making the correction mentioned above.

At temperatures below 0° C. an apparatus was used, which consisted in a small glass bulb in connection with a manometer This glass bulb in which the ammonia vapour could be condensed was immerged in the cryostat as described for the thermometer.

The results of my measurements are the following:

TABLE III.

t.	p.
— 24.53	1.6505
— 30.97	1.1812
— 40.08	0.7227
— 47.53	0.4700

If we plot log. p as a function of $1/T$ my observations fall between those of Brill and of Davies. My curve is nearly parallel to the continuation of Davies' curve above rhe boiling point; it intersects with Bbill's curve. This clearly indicates that Brill's observations should be rejected, the slope of the curve at the boiling point being much too small. My measurements on the vapour pressure of methyl chloride are contained in table IV. These values are somewhat smaller than those found by Regnault. The difference however is not very important.

TABLE IV.

t.	p
— 47.29	0.3173
— 39.28	0.4869
— 30.26	0.7467
— 22.42	1.0442
— 14.39	1.4941
— 9.78	1.6675
— 4.65	2.1536
10.58	3.6579
16.20	4.3690
20.58	4.9919
26.96	5.9742
32.77	7.0720
33.18	7.1179
39.70	8.6248

The temperatures between 0° and —23° C. were obtained in a bath of liquid ethyl chloride boiling under reduced pressure. The constancy of the temperature was even better than in methyl chloride, the variations being less than 1/100° C.

A following paper will deal with the results of my caloric measurements. From these observations the heat content and the entropy will be calculated and a Mollier diagram will be constructed. As stated in Note III the accuracy will be about $^1/_2$ % throughout the whole diagram. An attempt to obtain a higher accuracy will give a great deal of trouble, as no use can be made of the earlier measurements. On the other hand the profit will not be very large, the substances, specially methyl chloride, never being so pure, that their behaviour can be described by equations derived from measurements of the pure substances.

PRESENTED AT
THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION
WASHINGTON - CHICAGO
SEPT. 15 TO OCT. 1, 1913.

NOTES ON THE WORK OF THE SECTION FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE FIRST INTERNATIONAL COMMISSION OF THE ASSOCIATION INTERNATIONALE DU FROID

VI.

REPORT ON RESEARCHES MADE IN THE LEIDEN CRYOGENIC LABORATORY BETWEEN THE SECOND AND THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION

BY Prof. H. KAMERLINGH ONNES
DIRECTOR OF THE LABORATORY.

§ 1. **Introduction.** For my Report on work done in the Leiden laboratory since the last congress, I shall select, just as I did at Vienna, some subjects, that give an idea of the principal problems with which we are occupied and of the methods applied to their solution. I may go somewhat further now in the limitation of my choice because in the Report given to the Comité de Patronage and in the preceding „Notes on the Work of the Section of Physics, etc." part of the work regarding the thermometry of low temperatures and the equation of state has been already dealt with. This limitation agrees well with my wish to bring before you some experimental results, at which we have arrived and which seem of importance for our insight in the fundamental properties of matter. Among these there are some which have raised new problems, problems for the solution of which experimental work at low temperatures, in particular also at the lowest temperatures, seems to be required in the first place.

I shall dwell especially at some length on the new field of research that is opened by the discovery of the superconductive state of metals.

§ 2. **Radioactivity remains the same at the lowest temperatures.** Work at hydrogen temperatures continues to take a prominent place in the laboratory. An improvement of the hydrogen-liquefier realising a better regeneration of cold by the introduction of an auxiliary regenerator according to the plan developed in 1906 [1]), has much contributed to the possibility of maintaining with certainty constant hydrogen-temperatures for weeks. Under these circumstances all kinds of radio-active phenomena can be investigated at these low temperatures. Madame **Curie** did me the honour to accept my collaboration for this purpose. A first research, which did not yet require the extensive means referred to, has been completed [2]).

It had in view one of the most remarkable peculiarities of radio-active substances viz. that the radiation is independent of the temperature. This fact is related to the fact that the radio-active constants do not change with temperature, as according to the theory of radio-active transformation the intensity of radiation of a simple substance is proportional to the rapidity of the transformation. The fact is of the highest importance, so that it was desirable to enlarge the results already obtained by extending the experiments to a wider range of temperature and by increasing the accuracy of the measurements, which in the existing investigations could not have been greater than 1 °/₀ at most. We have succeeded in descending to the temperature of liquid hydrogen and the accuracy of the results obtained may be placed at 0.1 °/₀.

The preparatory experiments were partly made in Paris and partly in Leiden, while the final experiments were made by Madame **Curie** and me in Leiden.

The measurements were concerned with the penetrating radiation of radium. By using a compensation method it was possible to determine very slight changes in the radio-active intensity. The results within the limits of accuracy do not confirm the existence of a quickly acting influence upon the radiation. Cooling radium down to the temperature of liquid hydrogen during a period of not more than $1^1/_2$ hours does not cause a change in the gamma-radiation of 1 in 1000. In one experiment that was particularly successful, the change was even less than 1 in 5000. It is thus probable, paying due regard to the degree of accuracy attained, that this decrease of temperature has *no immediate* or *quickly decernable* influence upon the emanation or the active deposits of short period (radium A, B and C).

---

[1]) The general idea of this regenerator was given in the paper containing the description of the Leiden cycle for continuous work with liquid hydrogen. A full description of the apparatus in working order will be given before long.

[2]) Madame P. **Curie** and H. **Kamerlingh Onnes**, The radiation of radium at the temperature of liquid hydrogen. Leiden Comm. No. 135.

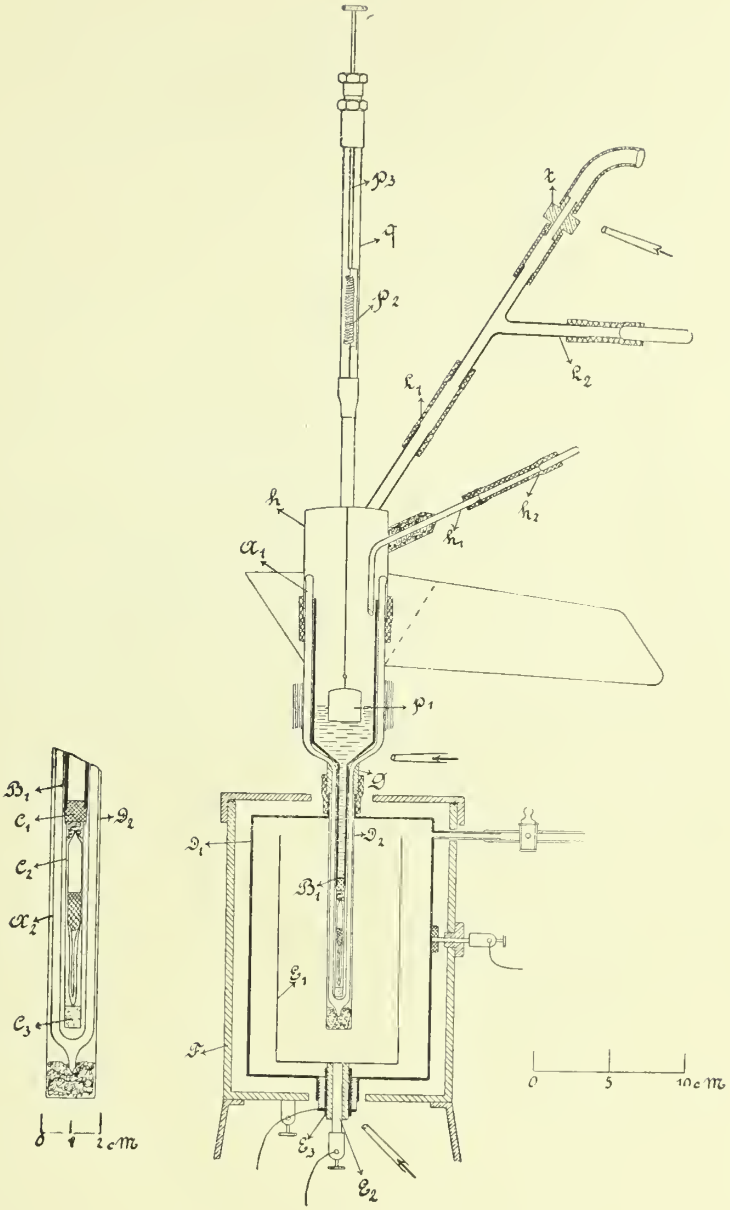
P3
q
P2
x
L2
L1
h
h2
h1
A1
P1
D
B1
C1
D2
C2
A2
C3
0 1 2 cm
D1
D2
B1
E1
F
E3
E2
0 5 10 cm

Fig. 1.

The apparatus which was used is given in fig. 1. It consists of a vacuum-glass *A* in which a copper vessel *B* is placed, which contains the low temperature bath

The vacuum glass consists underneath of a tube-shaped portion. The copper vessel which fits into the vacuum glass, is also provided with a tube-shaped portion, which is closed underneath, at B_1, by a metal stopper to which a tube of thin aluminium is attached; this tube contains a sealed glass tube with radium, which is cooled in this manner to the temperature of the bath without being in contact with the liquid. The penetrating rays that the radium in the tube sends out penetrate through a metal wall into the ionisation chamber.

This consists of a cylindrical box D_1 which is connected to a battery; in the middle of the lid of this space a tube D_2 is soldered which is closed at the lower end. The tube D_2 has thick walls to make sure that only the most penetrating rays were used.

The insulated electrode E_1 which is a hollow cylinder is connected with the electrometer. When the apparatus is mounted the tube-shaped portion of the vacuum-glass is inside the tube D_2, on which it is fitted by a piece of amber sealed to the vacuum-glass and a thick piece of india-rubber When the tube containing the radium is in its place, ions are formed on both sides of the electrode E_1 in the air that fills the box D_1. The current that is taken up by this electrode is measured by an electrometer and a plate of piezo-quartz.

The experiment consists in measuring the ionisation current generated by the rays of the radium : 1^0. when the radium is at the temperature of the room, and 2^0 when the radium is cooled to the temperature of liquid hydrogen. The ionisation chamber which is outside the vacuum-glass remains at about the temperature of the room. The chamber is air-tight, and the quantity of gas that it contains does not alter during the experiments The accuracy of the measurements is, as was said before, greatly increased by using a compensation method. This consists in compensating the current to be measured by a current in the opposite direction which is generated in a second ionisation chamber by a tube containing radium, which is kept at constant temperature during the experiments. When working with penetrating rays the current is approximately proportional to the amount of ionised air. The ionisation chamber like the principal one is therefore hermetically closed.

We had to take very great precautions to prevent the cryogene operations from causing insulation errors in consequence of the precipitation of moisture from the surrounding air. The arrangement of the apparatus, with the cryostat completely closed, allowed this and ensured moreover, that the radium tube could only come in contact with the gaseous phase of the liquefied gas and that when this was hydrogen no solid air could be deposited on the tube.

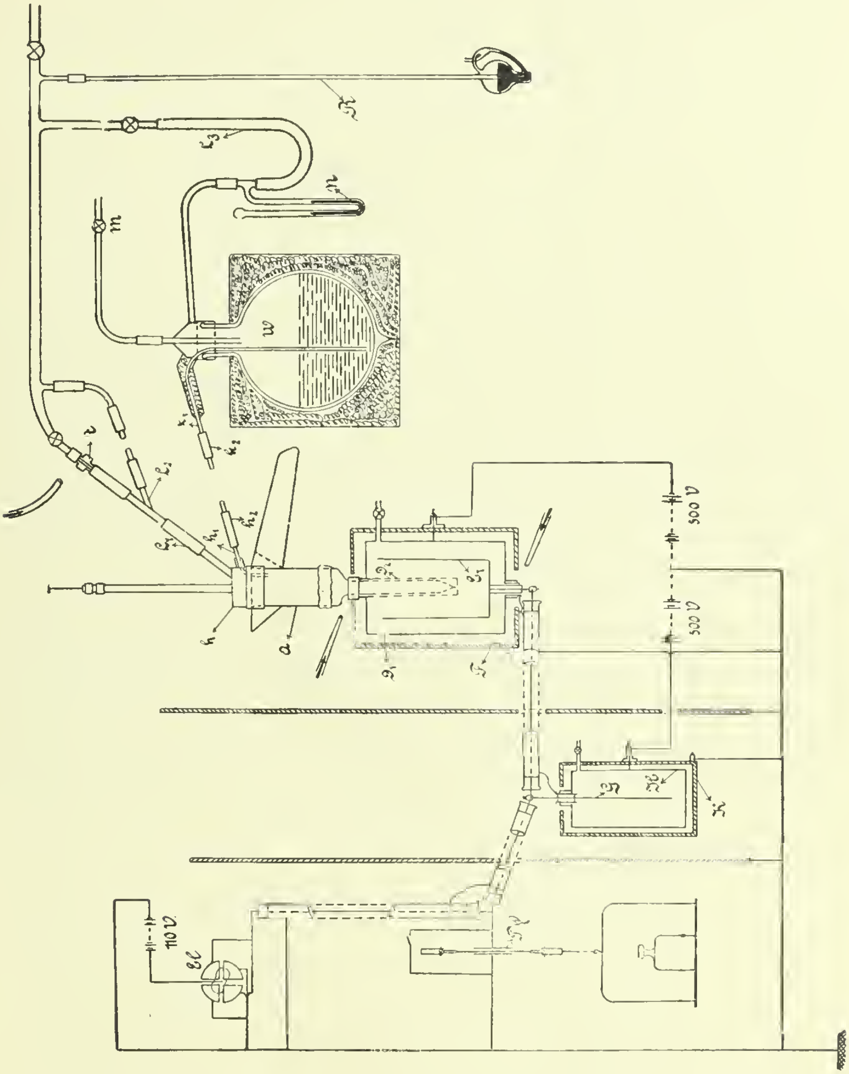

Fig. 2.

The research exemplified once more the advantage of the method of working with liquid hydrogen adopted at Leiden, i. e. working with closed apparatus, which can be evacuated, and syphoning the liquid hydrogen from a reserve globe into the cryostat by means of a temporary connection made by a small tube of india-rubber, reserve globe and cryostat being connected to a gasometer with pure hydrogen. To prevent the influence of vibrations on the arrangement of the finely granular salt in the not quite filled tube, the india-rubber connecting tube was this time taken extra long.

Besides the amber piece g, of which I have spoken, there is an amber piece in the exhaust (comp. fig. 2); to prevent this piece of amber being cooled too much in the filling, the cold vapours are carried off by a supplementary tube L_2, which is coupled off as soon as the filling is completed. When the evaporation of the bath has become stationary, a current of air a little warmer than that of the room directed upon the amber is sufficient to maintain insulation. A float suspended to a weak spring p_2 that can be moved up and down ensures, that in filling the copper vessel B the liquid gas does not overflow, as it might penetrate into the cooling chamber, which would give rise to irregularities and might injure the radium tube. It serves also to read at any moment by the shortening or elongation of the spring the height of the level of the liquid.

I hope the details, which I have given, suffice to give an idea of the experiments which led to the interesting result, formulated in the beginning of this section.

§ 3. **Deviations from Curie's law becoming sensible at low temperatures. Negative molecular field and number of magnetons for deviating paramagnetic substances.** The importance of low temperature research for the study of paramagnetism, which I pointed out at the Vienna congress, has been much emphasized by the discovery of the magneton by Weiss. This discovery has given a great interest to the study of the deviations from Curie's law. According to the theory of Langevin the molecules of paramagnetic substances contain elementary magnets of constant moment. Heat agitation by rotating the molecules opposes the orientation of these magnets in the direction of the impressed field and will bring about, that in a gas or diluted solution the susceptibility in relatively weak fields is inversely as the kinetic energy of the rotation of the molecules. This kinetic energy is put proportional to the absolute temperature. We shall have to return to this assumption. If it is accepted, the reciprocal susceptibility of a gas or diluted solution will be proportional to the absolute temperature. The theory may be extended to liquid and solid substances, if the molecules have no rotational potential energy. Ferromagnetism according to Weiss is produced by a molecular field that depends on certain unknown mutual actions of the magnetic molecules. It is proportional to, but enormously greater than the impressed field under the action of which it comes into existence. At liquid hydrogen temperatures the heat agitation is insensibly small in comparison with the enormous molecular field that accompanies saturation of ferromagnetic substances. All elementary magnets under these circumstances are directed parallel to the field. If we then divide the magnetization at saturation by the number of molecules per unit of volume, we get the value of the moment of each elementary magnet. As reported at the Vienna congress, Weiss and I have obtained the data to calculate in this way the moments of the elementary magnets of some ferromagnetic substances. Weiss's discovery showed, that all elementary magnets are multiples of the magneton; the elementary iron magnet according to the above mentioned measurements, from which the value of the magneton can be very accurately determined, contains 11 and that of nickel 3 magnetons, the magneton-gramme having a magnetic moment of 1123 5.

The number of magnetons for each substance can be calculated and the susceptibility at any temperature would be completely determined by this number, if it obeys the law of Curie. Now this is in general not the case. In a research of Perrier and me, on which I reported at the Vienna congress, it was shown that oxygen, which at higher temperatures in the gaseous state follows the law of Curie, deviates from this law when at low temperatures it has passed into the liquid or the solid state.

Our research was extended afterwards [1] to paramagnetic salts with a view to discovering a general law for the deviations from the law of Curie, which present themselves at low temperatures : in the mean time came Weiss's discovery of the magneton, which required also the knowledge of the law we were seeking. Experience forced upon us the conception, that in paramagnetism there exist corresponding states analogous to those found by Weiss for ferromagnetic substances. The susceptibility of substances, which obey Curie's law at ordinary temperatures, we concluded, will in general, if the temperature is sufficiently lowered, begin to increase less rapidly than they should in accordance with the Curie law, and continue to do so, until a maximum of susceptibility is reached after which a decrease sets in. The individual temperatures at which the deviations become appreciable and reach the same procentual value, differ considerably for the different substances, and were put proportional to the temperature of the maximum of susceptibility, which in consequence differs also considerably. We succeeded in finding, in crystallized gadolinium sulphate, a substance which follows the law of Curie down to the freezing point of hydrogen. Apparatus is now nearly ready with which I hope to try, if this substance can be cooled to helium temperatures before a maximum of susceptibility is reached [1]).

---

[1] Kamerlingh Onnes and Perrier. Leiden, Commun. n^0, 122*a*. 124*a*.

The research was continued at hydrogen temperatures by Dr. Oosterhuis and me [2]). We discovered saturation phenomena in ferric sulphate very interesting in themselves, but on which I will not dwell here. By seeking for a Curie point, using the reciprocal susceptibility, we found that the deviations from the law of Curie for different salts and even for liquid oxygen could be attributed to a negative or diamagnetic molecular field, i. e. the reciprocal susceptibility is proportional to the absolute temperature augmented by a certain constant quantity. Weiss and Foëx had arrived at a negative molecular field also in the case of γ iron and nickel alloys. The negative field, therefore, constitutes a new link between paramagnetic and ferromagnetic substances. The intensity of this negative molecular field proved to be much greater in the same salt, if it was taken anhydrous then when it was crystallized with a certain number of molecules of water. This was ascribed to the influence of the distance of the paramagnetic atoms on the value of the negative molecular field. The question of the negative molecular field seems to have been much advanced from the experimental side by a recent not yet published investigation by prof. Perrier and me, that we planned long ago with a view to testing, whether the deviation of the susceptibility of liquid oxygen could be explained by the association of the ordinary oxygen molecules to less susceptible double molecules. We hoped to get information on this point by measuring the susceptibility of oxygen diluted with nitrogen. We have now reached a very interesting result. Strongly diluted oxygen, when compared at the same effective density i e. with the same number of molecules in the same volume, followed the law of CURIE [1]) and so does diluted oxygen with greater effective density, when the molecular field peculiar to each effective density is taken into account The number of magnetons, when the correction for the molecular field is applied, is found the same as that determined by WEISS and PICARD at ordinary temperatures starting from the fact that for temperatures above 0° C. oxygen follows the law of CURIE according to CURIE's measurements. OOSTERHUIS and I had arrived at the result that gaseous oxygen continues to do so down to temperatures as low as – 120° C. The fact that the simple assumption of the negative molecular field leads in all these cases to the same number of magnetons seems a strong argument in favour of the magneton as well as for the conception of the negative molecular field depending on density.

---

[1]) Saturation phenomena that are obtained by simple orientation of the elementary magnets without the molecular field coming into play, to which I alluded at the Vienna congress, may then be found perhaps in intense fields

[2]) H. Kamerlingh Onnes and E. Oosterhuis. Leiden Commun. n°. 129*b*.

I will not dwell here on the more complicated case of liquid oxygen itself and on the law of the dependency of the molecular field upon the density. I wished to draw attention to the interest that the study of oxygen, an element that can be investigated in the gaseous and the liquid and the solid state, has for the study of paramagnetism. It seems that it will be possible to find out by direct determinations the influence of the density or what comes to the same the influence of the distance of the molecules on the value of the negative molecular field with and without the interposition of another medium. One of the first things to do is therefore to determine the susceptibility of gaseous and liquid oxygen at and near the critical density.

We have till now followed the experimental line and left aside the explanation of the molecular field, accepting it, just as we accept the magneton, as an expression of well established experimental facts. But the name of molecular field itself conveys the idea that it is ascribed to forces exerted by the molecules.

It is interesting that it seems possible to explain the molecular field without introducing any forces. This is done by Oosterhuis [1]). He takes in Langevin's theory the kinetic energy of the rotatory energy of the molecules not proportional to the absolute temperature, but to the mean energy of rotation accepted by Einstein and Stern [2]) for the explanation of the change of specific heat of gaseous hydrogen with temperature. [3])

---

[1]) Taking into account a small correction.

As according to these physicists the energy of rotation tends to a constant value at decreasing temperatures, the reciprocal susceptibility, which according to Langevin's theory is proportional to it, does the same. So Oosterhuis finds that the scheme of corresponding states of paramagnetism, of which I have spoken before, can be explained (leaving out of account susceptibility increasing with temperature) and that even the behaviour of different elements as found by du Bois, Honda and Owen at higher temperatures can be made to fit in [4]).

---

[1]) E. Oosterhuis, Leiden Comm. Suppl n⁰. 31

[2]) In order to get a fairly good agreement with the experimental results these physicists were led to the supposition, that at the absolute zero of temperature the rotations of the molecules have not come to rest, but that there the molecules still have in the mean a quite definite quantity of rotatory energy, dependent upon the moment of inertia which comes into play. In this way Planck's theory of radiation in the form in which the author has given it recently *viz* continuous absorption and discontinuous emission, in which the vibrators have a zero-point energy, received firm support from an unexpected side. We will meet this zero energy again in the theories connected with the following subjects which I have to discuss

[3]) The research of magnetism is since Weiss — very closely connected with that of specific heat I will remark therefore here that work on specific heat at the lowest temperatures is progressing at Leiden and that the specific heat of paramagnetic substances will be determined.

At the conseil-Solvay mention was made of the endeavours of Dr. Keesom and me to overcome the difficulties of determining the ratio of the specific heats of gaseous hydrogen of small density at hydrogen temperatures.

In the mean time Eucken, working with compressed hydrogen, has obtained the highly important result we sought for. The completing of our research, which remains of interest, was retarded, but we hope to give it before long. A paper on the specific heat of lead at hydrogen temperatures by Kamerlingh Onnes and Keesom and another on the specific heat at helium temperatures by Kamerlingh Onnes and Holst will soon be published.

[4]) I will add the remark, that Einstein and Stern for simplicity's sake assume, that in the gas at each temperature there is only one frequency of rotation. Quite recently Keesom has developed a theory in which the distribution of the different frequencies of rotation is taken into account. Calculations by him to compare that theory with experiment have already proceeded very far, and it seems, that on that basis a still better survey of the experimental results can be obtained than with the simple supposition of Einstein and Stern. The formula

If this explanation should be further confirmed, the character of the negative molecular field is totally different from that of the positive molecular field, with which it is otherwise quite analogous. At all events it is clear, that further experimental research has here to clear the way.

On the one hand the investigation of the properties of different paramagnetic substances at low temperatures, of which every step till now has contributed to gaining a better insight in the problem, has to be continued especially at hydrogen temperatures, to discover, if possible, new phenomena. On the other hand the study of oxygen of which I spoke before is of the greatest importance to elucidate the relation of the negative field to density.

I will therefore dwell some moments on the experimental appliances which made it possible to investigate the properties of mixtures of oxygen and nitrogen.

The method consists in measuring the attraction of a suspended cylinder of which one end is brought between the poles of a powerful Weiss-magnet and the other end reaches outside the field.

The paramagnetic mixture is liquefied in a cylindrical glass tube (Comp. fig. 3) with long capillary suspended in such a way that it floats on mercury The capillary at its upper end has a glass-stopcock which is used when filling and emptying the cylinder. During the measurements this stopcock is closed In the tube is an electromagnetic stirrer, a modification of that introduced in the study of mixtures by Kuenen. It is moved by a piece of iron in the upper end of the capillary, under the action of an electromagnet that can be moved up and down.

The attraction, which in our first experiments was measured by electromagnetic equilibration (working with a constant field being then necessary), was now, according to a device of Oosterhuis, directly determined by weights placed on a scale at the top of the floated apparatus All is contained in a hermetically closed space forming one whole with the cryostat, a Dewar-vessel into which liquid nitrogen is poured which is brought into intense circulation by a special pump each time before a measurement.

---

given by Keesom, when introduced instead of the more simple assumption of Oosterhuis, who worked with a single frequency, gives a good representation also. A criterion between these two representations has not yet been arrived at.

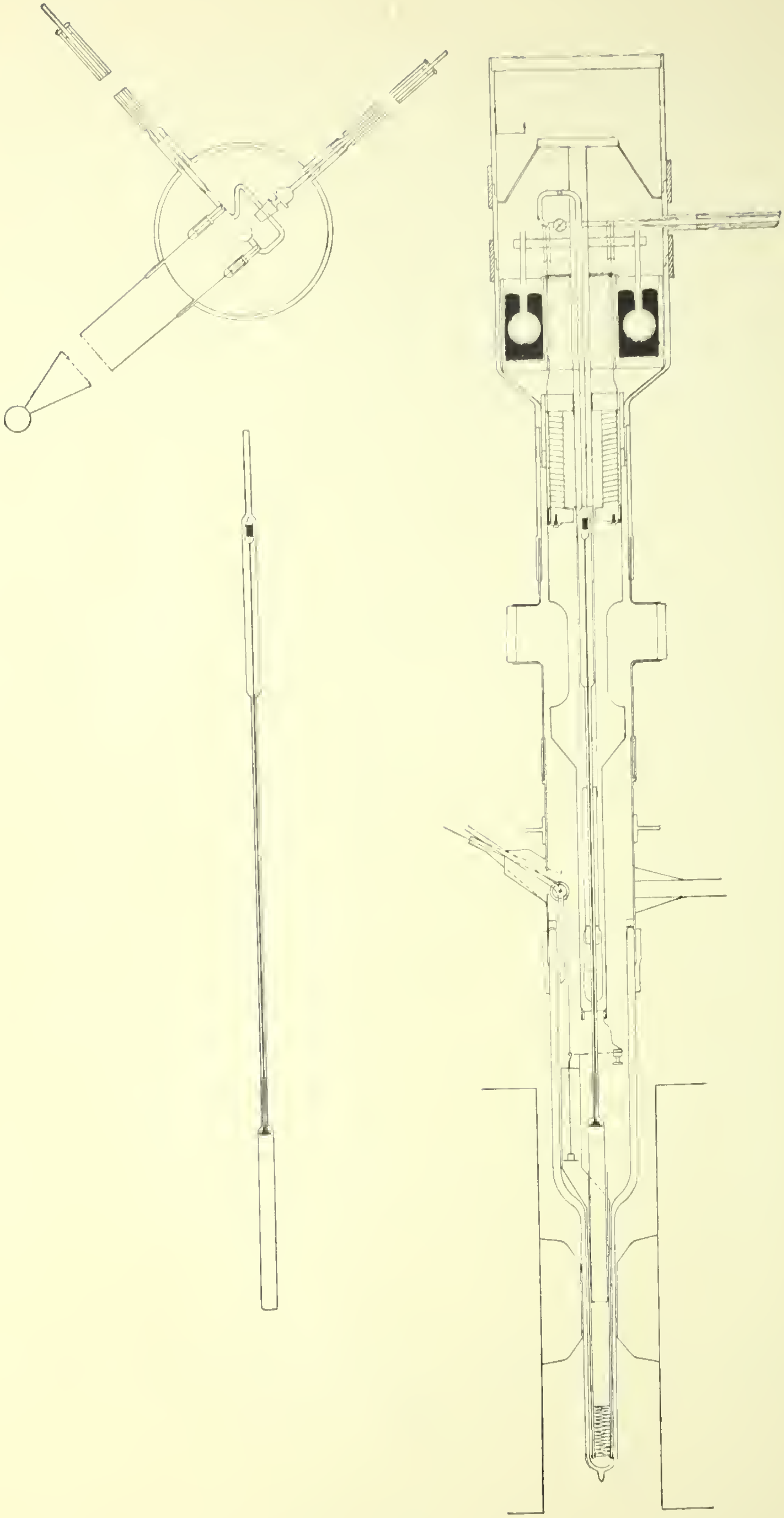

Fig. 3.

In the cover there is a glass plate through which it is possible to view the putting on the scale of the weights with the aid of a fork manipulated in an india-rubber tube fixed on an opening in the wall of the vessel.

The temperature is regulated bij the pressure under which the liquid nitrogen is made to evaporate.

I have yet to explain how the tube is filled. To this end the otherwise freely suspended tube is fixed for a moment; then by moving to and fro an india-rubber tube fixed to an opening in the wall of the apparatus the end of the capillary is connected to the glass tube with greased end which supplies the gas-mixture; when the joint is obtained and proved tight by evacuating the supply-tube, the glass stopcock is opened with the aid of a fork. When the cylinder in filled with the liquefied gas, the stopcock is closed, the capillary disconnected from the supply and the cylinder again freely suspended. The same operations are made when the gas is evaporated from the glass cylinder. By these details it will be evident, that the experiments are rather complicated. But they have marched quite regularly and the research will be continued notwithstanding the complications which are inherent to it in view of the important question of the negative field which it has to decide.

§ 4. **Maximum of density of liquid helium** [1]). Let us now turn to the work with liquid helium. In the first place more accurate determinations have been made of properties pertaining to the thermal equation of state, in particular of the law of vapour tensions, of the densities of liquid and vapour and of the critical pressure and temperature [2]) Of the greatest help in these determinations has been the arrangement of a helium cryostat (fig. 4).

---

[1]) It is a very pleasant duty for me to mention here that I received valuable support to my work from America and to express my best thanks for it to the Welsbach Light Co. and its Director, Mr. Miner, who had the great kindness to collect for me a quantity of helium gas which was obtained from a store of thorianite used in their manufactory.

[2]) Though at this time I will not dwell on the equation of state in general I wish to mention that since the Vienna congress much work has been bestowed, especially by Dr. Keesom, on the completion of the résumé of the work on the equation of state which has appeared as. Encyklopaedie der mathematischen Wissenschaften, V 10 (Reprinted Leiden Comm. Suppl. n⁰. 23), and which was alluded to in my Vienna report. This résumé is arranged especially with a view to the law of corresponding states as the expression of

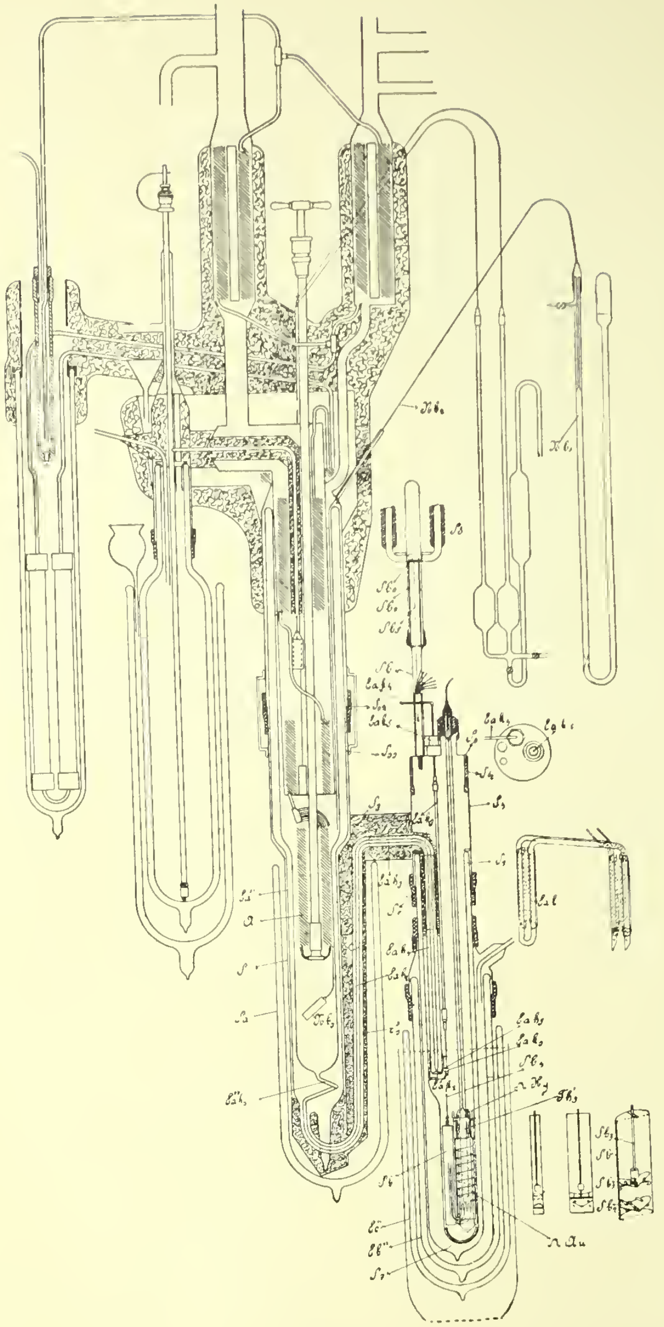

Fig 4.

The principal feature of it is, that liquid helium is transferred from the apparatus, in which it is prepared, to another vessel in which the measuring apparatus can be immersed in the liquid. In the old apparatus the space in which the liquid helium collected was shut off by the liquefying coil; in the new cryostat it has a free and independent exit from above. As I mentioned at Vienna I had then only occasionally succeeded in getting a flowing over into a cryostat vessel of this kind. It is now obtained with perfect certainty and plant has been arranged so, that the liquefying of helium can go on during the experiments, even when the helium evaporates at reduced pressures, the liquefier and the cryostat being separated by a valve. By the introduction of a stirrer the uniformity of the temperature of the bath is assured, a conditio sine qua non for accurate temperature determinations. — Fig. 4 shows the apparatus connected to the helium-liquefier. The liquid helium gathers, as indicated by a helium thermometer, in the Dewar-vessel with syphon, at the end of which a valve admits it to the cryostat. The syphon in cooled by a copper capillary through which liquid air is kept flowing; this capillary is wrapped up with the syphon tube in a layer of insulating material; by this means it is ensured, that, when the liquid helium flows over quickly, it takes up but little heat The stirrer consists of a german

---

similarity and in the second place to the investigations of low temperature, because low temperature research has disclosed causes of dissimilarity which become active on approaching the absolute zero Closely connected with this article is a discussion by Keesom (Leiden Comm. Suppl. n⁰. 24, 25, 26) of the second virial coëfficient of monatomic and diatomic gases The fact that the cohesion of hydrogen, (according to experiments of Kamerlingh Onnes and Braak, Leiden Comm. n⁰. 101*b*, and of Kamerlingh Onnes en De Haas, [who suggested that the deviation could be related to the change of specific heat] Leiden Comm. n⁰. 127*c*), does not increase so much at decreasing temperatures, as theory, based on the equipartition principle, requires, is explained by him as due to the influence of temperature according to the quantum theory on molecular rotations, and hence is intimately connected with the decrease of specific heat. I may add that his calculations are based on the assumption of electric doublets in the molecules and that, as from the fact that the relation of Maxwell between the dielectric constant and refractive index is satisfied for them it follows that hydrogen and similar diatomic gases do not bear an electric doublet, Keesom has made further calculations on the simplifying assumption that each molecule bears an electric quadruplet. He then gets for the higher temperatures results quite similar to those for doublets, for the lower temperatures the calculations are not yet finished, but he thinks the conclusion referred to above will not be altered.

silver pump with valved piston and inlet valves in the bottom, the pump is moved electromagnetically, the whole apparatus being, when arranged for experiments, hermetically closed. Only the upper portion of the vacuum-glass is silvered. At the level of the inlet valve the silvering ceases, so that one is able to view the action of the valve and to observe the level of the liquid meniscus in the cryostat-glass

The cryostat-glass is successively protected by two DEWAR-glasses in which vertical strips are left unsilvered, the first filled with hydrogen, the second with liquid air, this last one is protected by a glass in which circulates alcohol, somewhat warmer than the room. By bestowing all the care usual in precision experiments on the evacuations and other operations and manipulations and by using absolutely pure gases it is possible to have all the glasses perfectly clear, allowing the reading of measuring instruments immersed in the liquid helium during hours.

I will not dwell here on the different particularities in the thermal equation of state of helium. There is a predominance of characteristics the reverse of those of associative substances. The more surprising is the result, that liquid helium has a maximum of density. This is found at 2.°2 K. It is most probable, that the helium atom has an invariable volume and we would believe it a hard, smooth sphere; in this case an increase of the volume at lower temperatures is even more curious than it would be otherwise. I came to suppose that one part of the molecular attraction, more local and of smaller range than the other part of comparatively large sphere of action, diminishes with temperature and has for helium at 2°.2 K. wholly withdrawn within the space occupied by the atom. In seeking possible causes it seemed to me, that the properties of PLANCK vibrators were intervening and that the quantum theory had to be applied to the theory of molecular attraction on coming near to the absolute zero. PLANCK at that time had not yet introduced the idea of zero-point energy, which we have mentioned before.

It seemed beyond question that the kinetic energy of the progressive motion was proportional to temperature. At present one might look upon the maximum of density as a proof that a zero energy has to be accepted for the zigzag motions of the molecules of liquid helium in their heat agitation, which KEESOM's calculations show to be the case for gaseous helium [1]). If one applies the theory of VAN DER WAALS with constant molecular cohesion and incompressible, non associative molecules, then, when the kinetic energy tends to a practically constant value, the density is found to assume a maximum value at this temperature and remain constant at lower temperatures. The experiments give an increase of the volume, when the liquid helium was cooled under 2.°2 K, but the experiments have been made with a less perfect cryostat than the one I have described before and, though they seemed conclusive, it will be well to repeat them.

At all events the fact of maximum density of such a simple substance as helium, the simplest of all, as we think, seems a fundamental one for the theory of the equation of state. The further experimental study of it (including the investigation of related properties such as viscosity, capillarity, specific heat, refraction index and dielectric constant) is therefore very important.

§ 5. **Superconductors.** It was also with the aid of the new helium cryostat that I discovered the extraordinary behaviour of the electric resistance of some metals at the lowest temperatures.

The variation of the resistance of metals with the temperatures has been a subject of research in the Leyden laboratory for many years. It seemed first impossible to me that the resistance of pure metals (gold, platinum, silver) would continue to decrease at low temperatures according to the approximately linear law, which prevails between the ordinary temperature and that of liquid air, (compare fig. 5). This would lead to a negative resistance at absolute zero, which has no meaning or to the vanishing of the resistance at a temperature above the absolute zero, which, though now found to be the case, seemed then inadmissible, because it was without any analogy at that time. The supposition was not allowable, that the electrical resistance would only vanish at the absolute zero. A closer investigation of the variation of the resistance with the temperature, undertaken by M. CLAY and myself, was directed by the conception of the electronic theory. The conduction of electricity through metals is according to this theory brought about by the free electrons moving through the space occupied by the metal as if they were molecules of a gas or a vapour. In this movement they come into collision with the atoms and at the impact give off current-energy. The resistance against the migration of the free electrons under the influence of the electromotive force increases with the velocity of the heat-agitation of these electrons and is proportional to the number of free electrons per unit of volume and to the free path of an electron between two impacts with an atom. If we suppose, that the heat movement of the free electrons is regulated by temperature in the same way as that of gas-molecules and that the density of the electronic gas and the free path of the electrons are constant, we find that the conductivity will increase with decreasing temperature.

---

[1]) The idea of zero-point energy has received a valuable confirmation by different interesting papers of KEESOM In one of them are given the motives for the application of the quantum theory to the molecular translation and it is shown that the introduction of zero-point energy gives results which are not contradicted by experimental data, which is the case if the zero-point energy is omitted.

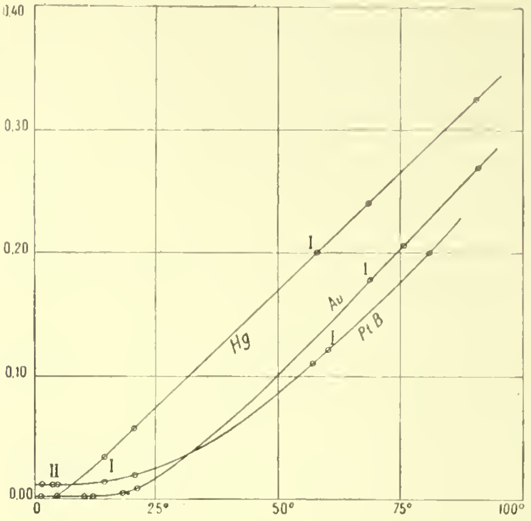

Fig. 5.

If we suppose, that at lower temperatures the density of the electronic vapour around the atoms diminishes, the electronic gas having become by the cooling an electronic vapour, the conductivity will on the contrary diminish by this cause. It can therefore reach a maximum at a very low temperature and then, the temperature continuing to decrease, continue to decrease to an infinitely small value at the absolute zero, all electronic vapour being then frozen to the atoms. The metal would then as KELVIN supposed have turned into an insulator. For a long time we were confirmed in this idea by the accumulating results of experiments. It was curious though, that the temperature at which we might suppose the resistance to become proportional to absolute temperature appeared to become lower, the purer the metal was, that we could obtain. Of course there could be no question of finding a minimum of resistance by cooling before this proportionality point was in view. I already inclined to the idea, that had been expressed by DEWAR, that resistance would tend to vanish at the absolute zero itself, when the experiments with liquid helium in December 1911 brought quite a revelation.

The resistance of very pure platinum became constant instead of passing through a minimum or of tending to vanish at the absolute zero This constant value could be ascribed to impurities. In the research by CLAY and me it had been found that very small quantities of these give a relatively considerable additive mixture-resistance which is approximately independent of temperature.

Allowing a correction for this additive resistance I came to the conclusion that probably the resistance of absolutely pure platinum would have vanished at the boiling point of helium (comp fig. 6 and 7). Gold behaved in the same way as platinum. At helium temperature there remained a resistance independent of

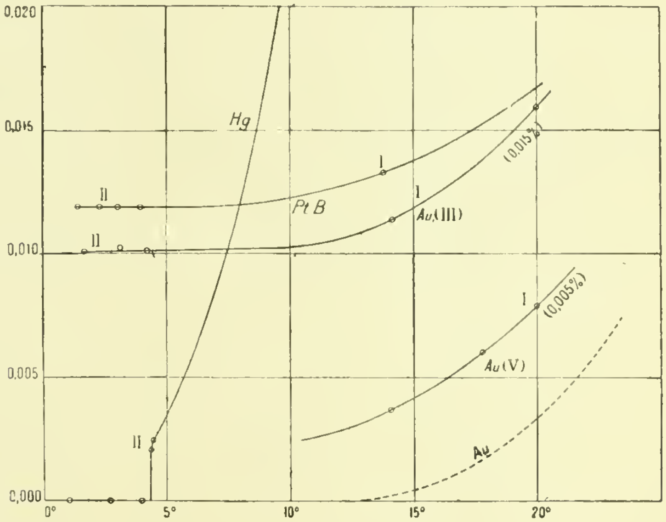

Fig. 6.

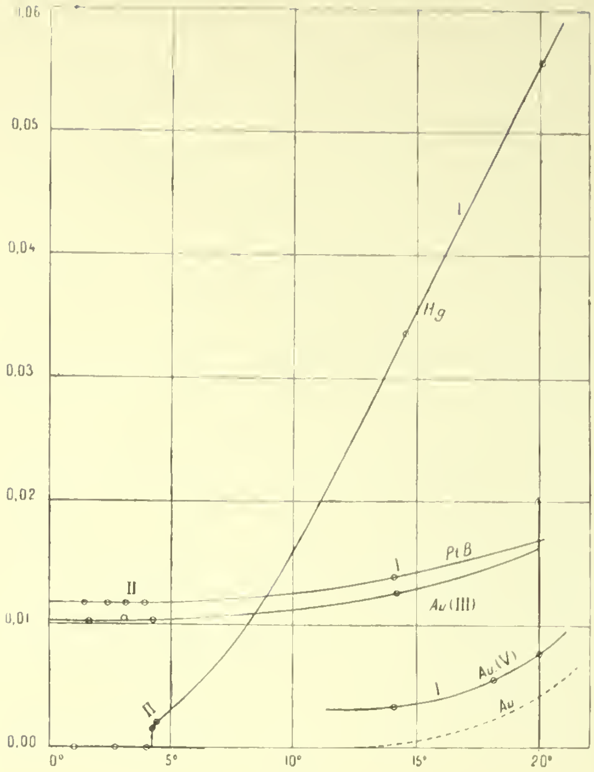

Fig. 7.

temperature, which could again be interpreted as an additive mixture-resistance.

According to the probable result, that pure metals would show a practically infinite conductivity, the view formed of electric conduction had to undergo a fundamental change. It is not the free electrons that freeze to the metal: on the contrary it is the impediments which the atoms oppose to the rectilinear motion of the free electrons and which limit the free path, which lose their extension.

Planck in the quantum theory of radiation had introduced vibrators of which the mean energy vanishes at a temperature distinctly above the absolute zero and Einstein had established the new theory of specific heat, which considers the heat-agitation of solids as the oscillations of these vibrators. If we accept that the impediments to the movement of the free electrons through the metal depend on the amplitude of these vibrators, then we get a simple view of the variation of the electric resistance with the temperature and the practical vanishing of it, when the vibrators are frozen, is explained [1]).

The theory of the electric resistance joining hands in this way with the kinetic theory of the solid state on electrodynamical basis, it became of even greater interest to realise the superconductive state, the existence of which had only become probable by the experiments with platinum and gold. Experiments having been frustrated by traces of impurities so extremely small as were found, using the purest gold of any mint of the world, there was only one metal which one could hope to get into wires of a higher state of purity, viz. mercury. The temperature at which the mean energy of a vibrator vanishes depends according to PLANCK on its frequency. This frequency determines a certain temperature and at $^{1}/_{10}$ of this temperature we can put the energy practically zero. By deducing the frequency of the mercury vibrators from the law of corresponding states as applied to metals, it could be foretold, that the resistance of a wire of solid mercury would be measurable at the boiling point of helium, but would fall to inappreciable values at the lowest temperatures which I could reach.

With this beautiful prospect before me there was no more question of reckoning with difficulties. They were overcome and the result of the experiments was as convincing as could be hoped (fig. 8).

---

[1]) WIEN (Berl. Sitz. Ber. Jan. 16, 1913 p. 184) has elaborated the idea, that the resistance depends on the energy of PLANCK-vibrators in a way that shows clearly the deficiencies in the reasoning which guided me in foretelling the vanishing of the resistance of mercury.

From quite another point of view KEESOM has applied recently the quantum theory to the electric phenomena in metals. He showed that, by the application of the quantum theory with the assumption of zero-point energy to the free electrons considered as a monatomic gas, most of the difficulties which till now were inherent to the theory of free electrons in metals (small specific heat of electrons, not freezing of electrons to the molecules at the lowest temperatures) disappear and that in that way one coherent scheme can be drawn up in which the field of high temperatures investigated by RICHARDSON on the one hand, and that of low temperatures where the assumption of WIEN as to constant number and velocity of the electrons holds on the other receive their proper place. He applied this theory to the reversible thermoelectric phenomena and derived limiting laws for low temperature for them. His conclusion as to the way in which thermopower decreases with temperature approaching to 0° K., which conclusion specifies the conclusion drawn by NERNST from the recent general formulation of his heat theorem, completely agrees with not yet published results of observations on the thermolectric forces of different combinations of metals down to the temperatures of liquid helium by KAMERLINGH ONNES and HOLST.

No doubt was left of the existence of a new state of mercury in which its resistance has practically vanished.

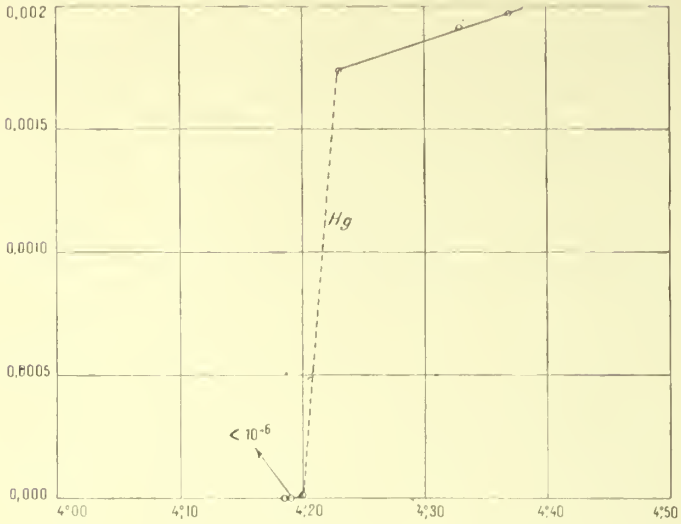

Fig. 8.

I will pause a moment at the experimental arrangements. With regard to the problem of refrigerating the resistance I have mentioned, that it was solved by the establishment of the new helium cryostat (comp. § 4 and fig. 9). I will now no longer dwell on this part of the problem and turn to the description of the wires the resistance of which was measured The wires of solid mercury needed to be very fine to leave at the low temperature a resistance great enough to be measured with precision. They are obtained by freezing mercury in very narrow capillaries. Mercury was distilled repeatedly in vacuo at low temperatures using liquid air for condensing it, and filled in vacuo into the capillaries. The capillaries (comp. fig. 10, 11) have the form of a U tube as long as the height of the column of liquid helium in the cryostat allows. At the top of each arm there is a wider tube, a dilatation head, for taking up the mercury that enters or leaves the capillary when the mercury is frozen or thawed; care is always taken that in these operations the temperature remains lowest at the bottom. Even with this precaution it is difficult to prevent cracking by melting or breaking of the continuity of the wire in freezing. But good wires of $^1/_{20}$ mm. diameter and 20 cms. length, having say 100 ohms of resistance at 0° C.

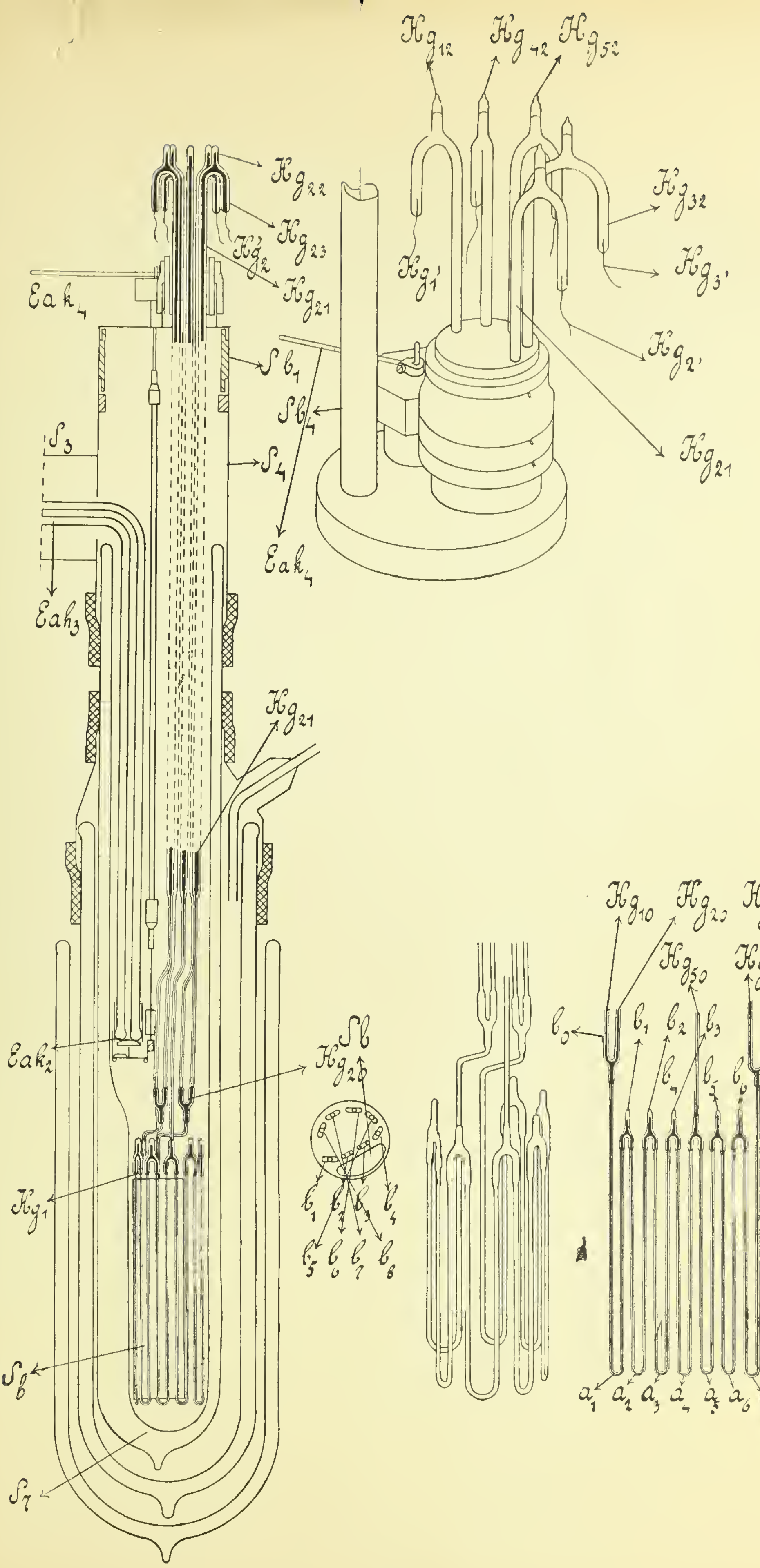
Kg_{12}
Kg_{42}
Kg_{52}
Kg_{22}
Kg_{23}
Kg_2'
Kg_{21}
Eak_4
Sb_1
Sb_4
S_3
S_4
Eak_4
Eah_3
Kg_{32}
$Kg_{3'}$
$Kg_{1'}$
$Kg_{2'}$
Kg_{21}
Kg_{21}
Kg_{10}
Kg_{20}
Kg_{40}
Kg_{50}
Kg_{30}
b_0
b_1
b_2
b_3
b_4
b_5
b_6
b_7
Eak_2
Sb
Kg_{20}
Kg_1
b_1 b_2 b_3 b_4
b_5 b_6 b_7 b_8
S_b
S_7
a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 a_6 a_7

Fig 9.

could be regularly obtained. Greater resistances are made by soldering together in series a number of U tubes with dilatation heads.

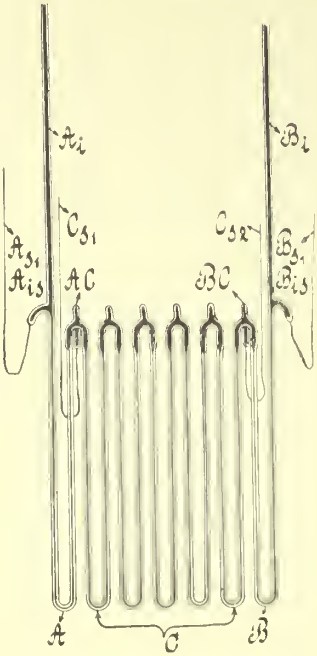

Fig. 10.

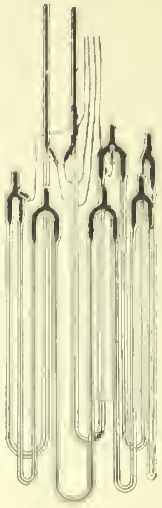

Fig. 11.

To each of the ends of the series of U tubes two tubes are fastened filled with mercury, one of them conveying the current through the wire, the other making the connection to the potentiometer. (Comp. fig. 10). This is the theoretically simplest form, a ramification entirely of the same metal. In another form the potentiometer wires consist only for a small length of solid mercury, platinum being sealed into the tubes, which is again soldered to the copper wires leading to the measuring apparatus (Comp. fig. 11)

I have already said that the result of the experiment left no doubt about the disappearance of the resistance of mercury. Cooling the resistance to 4.°2 K., somewhat below the boiling point of helium, it had become 500 times less than that of the solid wire at the melting point of mercury. At this point within some hundredths of a degree came a sudden fall, not foreseen by the vibrator theory of resistance that I had framed, bringing the resistance at once to less than a millionth of its original value at the melting point.

Mercury has passed into a new state, which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconductive state. There is left little doubt, that, if gold and platinum could be obtained absolutely pure, they would also pass into the superconductive state at helium temperatures. The behaviour of metals in this state gives rise to new fundamental questions as to the mechanism of electrical conductivity.

It is therefore of great importance that tin and lead were found to become superconductive also. Tin has its step-down point at 3°.8 K., a somewhat lower temperature than that of the vanishing point of mercury. The vanishing point of lead may be put at 6° K. Tin and lead being easily workable metals, we can now contemplate all kinds of electrical experiments with apparatus without resistance. A much wider field is opened for the investigation of the properties of the superconductive state than would be accessible with mercury. The extraordinary character of this state can be well elucidated by its bearing on the problem of producing intense magnetic fields with the aid of coils without iron cores. — Theoretically it will be possible to obtain a field as intense as we wish by arranging a sufficient number of amperewindings round the space where the field has to be established. This is the idea of PERRIN, who made the suggestion of a field of 100 000 gauss being produced over a fairly large space in this way. He pointed out that by cooling the coil by liquid air the resistance of the coil and therefore the electric work to maintain the field could be diminished. FABRY has studied what would be the best construction of coils for producing intense fields assuming that the JOULE heat can be withdrawn at the same rate at which it is generated, and has calculated the electric work required under these conditions. He finds that the energy absorbed in such a coil in watts is proportional to the linear dimensions of the coil, and to the specific resistance of the metal. In order to get a field of 100 000 gauss in a coil with an internal space of 1 cm. radius, with copper as metal, and cooled by liquid air 100 kilowatt would be necessary (assuming that the coil has been constructed in the way which is most advantageous from an electric point of view, abstracting from the question of cooling). The electric supply, as FABRY remarks, would give no real difficulty, but it would arise from the development of JOULE-heat in the small volume of the coil the dimensions of which are measured by centimetres, to the amount of 25 kilogramme-calories per second, which in order to be carried off by evaporation of liquid air would require about 0.4 litre of liquid air per second, let us say about 1500 litres of liquid air per hour. We may add to FABRY's objection, that the preparation of 1 litre of liquid air per hour is at present reckoned as requiring not much less than $^1/_2$ KW. According to this standard 7 times as much work would be necessary for the cooling than for the current. By a judicious use of the cold of the vapours this number can be reduced, but the proportion will remain unfavourable.

But the greatest difficulty, as FABRY points out, resides in the impossibility of making the small coil give off the relatively enormous quantity of JOULE-heat to the liquefied gas. The dimensions of the coil to make the cooling possible must be much larger, by which at the same time the electric work and the amount of liquefied gas required becomes greater in the same proportion. The cost of carrying out PERRIN's plan even with liquid air might be about comparable to that of building a cruiser.

We should not advance much by cooling with liquid hydrogen. Calculating in the same way as before for a coil of 1 cm. radius, we arrive with silver at a more favourable figure as regards the number of litres of liquid hydrogen, this being 700 per hour, but the ratio of cooling work and electric work, when in the same way as before the preparation of a litre of liquid hydrogen is put at 1 $^1/_2$ K. W., is found even more unfavourable, and it seems not probable that it can be turned into a favourable one even when considerable economies are realized.

The figure for liquid hydrogen moreover would again on the ground mentioned have to be considerably increased, if the question of the possibility of drawing off the heat is considered, and we should arrive at a fantastic extension of the Leiden plant, if we wished to supply the quantity of liquid hydrogen that would be wanted.

We should no more get a solution by cooling with liquid helium as long as the coil does not become superconductive.

The problem which seems hopeless in this way enters a quite new phase when a superconductive wire can be used. JOULE-heat comes no more into play, not even at very high current densities, and an exceedingly great number of amperewindings can be located in a very small space without in such a coil heat being developed. A current of 1000 amp./mm^2. density was sent through a mercury wire, and of 560 amp./mm^2. density through a lead wire, without appreciable heat being developed in either. Even when currents of these densities pass through the sufficiently cooled superconductor there is no appreciable Joule-heat to withdraw, we have only to prevent heat being conveyed by radiation or conduction to the superconductor, by which it would be warmed to the step up point of resistance and become an ordinary conductor.

There remains of course the possibility that a resistance is developed in the superconductor by the magnetic field. If this were the case, the Joule-heat depending on this resistance would have to be withdrawn. One of the first things to be investigated as soon as the appliances, which are arranged for making the projected researches on magnetism at helium-temperatures will be ready, will be this magnetic resistance We shall see that it plays no role for fields below say 1000 gauss.

Having succeeded as mentioned in sending a current of 8 amperes through a lead wire of $^1/_{70}$ mm^2. diameter without appreciable Joule-heat being developed in it, a coil was wound of this wire, where 1000 windings found a place on a length of 1 cm. in a layer of 1 cm.

The insulation of the wire was obtained by putting silk between the windings, which being soaked by the liquid helium brought the windings as much as possible into contact with the bath. The coil proved to bear a current of 0 8 ampere without losing its superconductivity. There may have been bad places in the wire, where heat was developed which could not be withdrawn and which locally warmed the wire above the vanishing point of resistance. That magneto-Joule heat came into consideration is not probable, because no appreciable resistance was found below the threshold value of current at which resistance became measurable.

I think it will be possible to come to a higher current density approaching the threshold value at which resistance appears with a stretched wire of the same kind and section, if we secure a better heat conduction from the bad places in the wire to the liquid helium by interposing, instead of silk, foil of a non-superconductive metal between the windings. An ordinary metal in comparison with a superconductor acts as an insulator; in a coil of bare lead wire wound on a copper tube the current will take its way, when the whole is cooled to 1°.5 K, practically exclusively through the windings of the superconductor. If the projected contrivance succeeds and the current through the coil can be brought to 8 amperes as for the stretched wire, we shall approach to a field of 10000 gauss The solution of the problem of obtaining a field of 100000 gauss could then be obtained by a coil of say 30 centimeters in diameter and the cooling with helium would require a plant which could be realised at Leiden with a relatively modest financial support. If we cannot wind the wires so closely as was done in the experiment which I have described, the dimensions of the coil of which I have spoken will have to be taken greater and of course the difficulties and cost will increase proportionally. When all outstanding questions will have been studied and all difficulties overcome, the miniature coil referred to may prove to be the prototype of magnetic coils without iron, by which in future much stronger and at the same time much more extensive fields may be realized then are at present reached in the interferrum of the strongest electromagnets. As we may trust in an accelerated development of experimental science this future ought not to be far away.

I want now to consider a side of the problem that I have not touched upon yet. All that has been said about superconductors holds only for currents below a certain threshold value of density. At the end of the superconductive wire there is no potential difference as long as the current remains below the threshold value for this wire As soon as this value is surpassed, potential differences originate and the wire by a process that is not quite cleared up obtains ordinary resistance. By the enormous increase of resistance a considerable heating can then take place As an example I can quote, that a wire of superconductive mercury in a capillary immersed in liquid helium bearing a current of 1000 amp/mm.^{2} density warmed itself to a temperature above the boiling point of hydrogen, another example is a wire of bare lead cooled in liquid helium remaining superconductive with a current of 420 density, which on raising the current density to 940 was melted. It is very probable that one place of the wire had been heated to a temperature above the vanishing point and assumed ordinary resistance: all the tension being concentrated on that part, the JOULE-heat could not be sufficiently withdrawn, the forming of a bubble of gaseous helium and heating of the lead to the melting point followed immediately.

If matters are scrutinized more closely it seems that generally, when the current surpasses the threshold value, a local heating of a very small portion of the superconductive wire takes place, so that the step-up point of resistance is reached; at greater densities this temperature spreads over the wire, till there is equilibrium between the heat given off and the JOULE-heat generated. I cannot go into all the details of the phenomena, but the bearing upon the question of experiments with superconductors as soon as we go to great current densities is evident. The great question is, whether we have to do with phenomena that are to be attributed to local disturbances by bad places, places at which JOULE-heat or PELTIER-heat is developed, or that they will occur at a given current density in the metal itself even if it is homogeneous, unstrained, everywhere crystallized in the same manner.

If the potential-phenomena in superconductors charged above the threshold-value of current density depend on local disturbances by bad places, we must conclude that the higher limit for microresidual resistance which we deduce from this threshold value is also to be ascribed to bad places. We are then led to the conception that conductivity in the superconductive state itself is yet many times greater than it has already been found to be i. e. equal to 10^9 times that at ordinary temperature, so that it may be put practically infinite

Let me again make clear the conclusions by applying them to the problem of producing intense magnetic fields by coils without iron. We may be sure that by continuing the investigation we shall find the means of preparing wires free from bad places. There would then be no limit to the current density at all and the magneto JOULE-heat would become the determining factor for the dimensions and the intensity of the field.

If we take the other view of the potential phenomena in superconductors and assume that they are inherent to pure metals, then it will not be possible to go under a certain limit of current density and we shall probably not be able to construct the magnet on such a very small scale as we deduced before. But against that may be put, that we should be sure of the existence of quite a new world of electrical phenomena in conductors. The first remarkable thing in this new domain would be electrical conduction of metals not obeying OHM's law.

It is not difficult to frame hypothetical explanations for this on the lines of the explanation given for the mechanism of ordinary resistance. We have to remember that according to our supposition the vibrators which cause the resistance in ordinary conductors have come to rest in superconductors though they are surrounded by free electrons in heat agitation. It means that, when free electrons in heat movement come near the vibrators, they pass by without coming into collision and giving off energy. The energy of the vibrators remains infinitely small. But if a sufficient migrative movement is impressed on the free electrons in addition to their heat agitation there can occur collisions in which the electrons can give off energy to the vibrators. The more the temperature at which the experiment is made differs from the temperature of the vanishing point, the greater must be the migration movement to be added to the heat movement in order that absorption of energy by the vibrators will be brought about As soon as the vibrator oscillates, the free electrons which come in the neighbourhood are stopped in their motion i.e. a potential difference is required to force the current through the wire. This hypothetical explanation may be quoted here to show that the superconductive state raises questions of fundamental interest for the theory of quanta, which in the last three years has taken a prominent place in very different departments of physics.

If we make ourselves free from accepted theoretical ideas, we can draw attention to the analogy with the generation of waves on water when the velocity of the wind exceeds a certain value. There is perhaps even a deeper ground in this analogy pertaining to the question of stability of motion.

At all events, if the potential phenomena are not due to disturbances which we can eliminate, they are of an interest that will repay us for the difficulties they might give, when we wish to produce an intense magnetic field by a superconductive coil.

If we return now to the simpler case of superconductors not overcharged with current densities above the threshold value, it gives rise to highly interesting questions also.

When we calculate on the basis of the electron-theory the mean free path of the free electrons in superconductors at the lowest temperatures, we find, instead of the values of the order of the dimensions of molecules that hold at ordinary temperature, values of the order of a meter.

Would then a block of superconducting metal behave like a RÖNTGEN tube for electrons projected with a certain velocity? And will a superconductive film be traversed more easily or with less deviation from their path by all kinds of electric rays? Professor LENARD and I have put ourselves this question and we hope before long to make experiments in this direction.

An other question was the following. If electrons can pass from a superconductor into a metal with ordinary resistance and return from that metal in the superconductor, will they sustain a loss of energy and will a resistance by contact arise in the superconductor? A thin layer of tin obtained by tinning over a wire of constantan became superconductive notwithstanding the contact with the ordinary conductor. It is true that the current density in the experiment was very small and continuation of the experiments is therefore desirable. But in any case the preliminary result seems very difficult to explain with the ordinary conception of the movement of the electrons.

Recapulating what we said about the superconductive state we may conclude, that the continuation of the investigation of it promises to throw light on different questions of great interest.

At the next International Congress of Refrigeration I hope to be able to report on some further results of this study.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA

621.5IN81N C001
NOTES ON THE WORK OF THE SECTION OF PHYS

3 0112 008254317